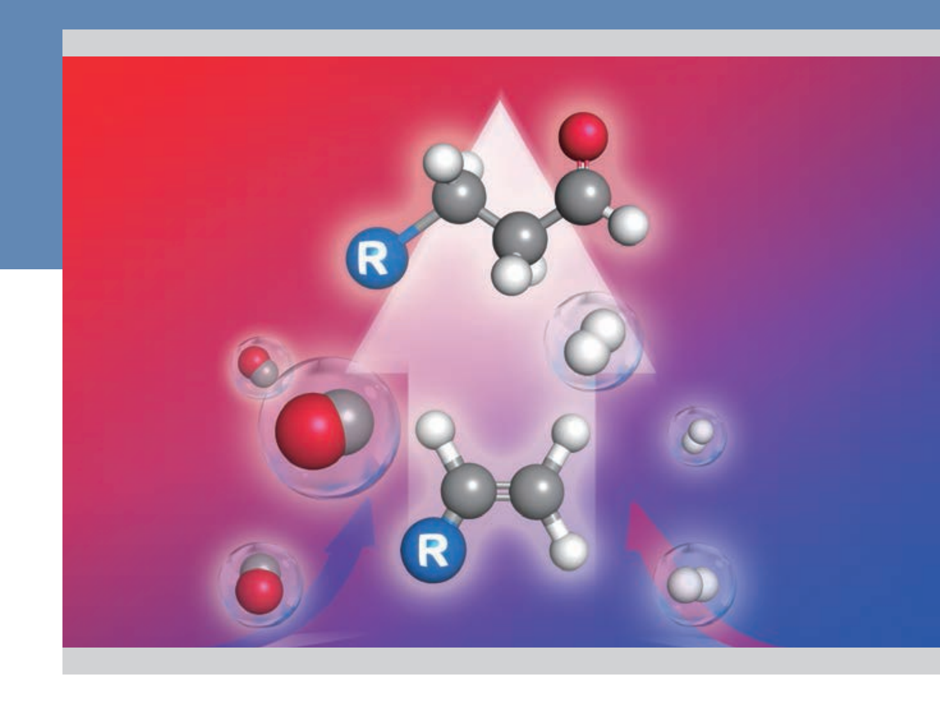
现代化学基础丛书 40

# 羰基化学

夏春谷　等　编著




科学出版社

现代化学基础丛书 40

# 羰 基 化 学

夏春谷 等　编著

科 学 出 版 社

北 京

## 内 容 简 介

本书从羰基金属配合物、羰基化反应、羰基化合物的转化三方面，以全新的视角向读者展示羰基化学的发展历程和最新、最前沿的研究进展。本书紧扣羰基化学这一主题，重点阐述以下几部分内容：对羰基化学基础知识点的溯源和定义；对催化羰基化学反应的机理进行深入讨论；对重大工业实施案例的详尽介绍；对一些研究前沿概念和方向的分析；总结与展望。各部分之间以“羰基化反应”贯穿，全面综述了羰基化学作为化学学科重要组成部分的发展进程。

本书适合从事有机化学、物理化学、催化化学、化学工程等领域的科研人员使用，也可以作为高等院校相关专业的研究生及高年级本科生的学习用书。

**图书在版编目（CIP）数据**

羰基化学/夏春谷等编著. —北京：科学出版社，2021.3

（现代化学基础丛书：*40*）

ISBN 978-7-03-060552-8

Ⅰ. ①羰…　Ⅱ. ①夏…　Ⅲ. ①羰基化合物-化学工业
Ⅳ. ①TQ127.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2019）第 030270 号

责任编辑：张淑晓　付林林 / 责任校对：杜子昂
责任印制：肖　兴 / 封面设计：东方人华

科 学 出 版 社 出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码：100717
http://www.sciencep.com

天津文林印务有限公司 印刷
科学出版社发行　各地新华书店经销
*
2021 年 3 月第　一　版　开本：720 × 1000　1/16
2021 年 3 月第一次印刷　印张：24 3/4
字数：496 000

**定价：150.00 元**

（如有印装质量问题，我社负责调换）

# 《现代化学基础丛书》编委会

# 《现代化学基础丛书》序

如果把牛顿发表“自然哲学的数学原理”的 1687 年作为近代科学的诞生日，仅 300 多年中，知识以正反馈效应快速增长：知识产生更多的知识，力量导致更大的力量。特别是 20 世纪的科学技术对自然界的改造特别强劲，发展的速度空前迅速。

在科学技术的各个领域中，化学与人类的日常生活关系最为密切，对人类社会的发展产生的影响也特别巨大。从合成 DDT 开始的化学农药和从合成氨开始的化学肥料，把农业生产推到了前所未有的高度，以致人们把 20 世纪称为“化学农业时代”。不断发明出的种类繁多的化学材料极大地改善了人类的生活，使材料科学成为了 20 世纪的一个主流科技领域。化学家们对在分子层次上的物质结构和“态-态化学”、单分子化学等基元化学过程的认识也随着可利用的技术工具的迅速增多而快速深入。

也应看到，化学虽然创造了大量人类需要的新物质，但是在许多场合中却未有效地利用资源，而且产生大量排放物造成严重的环境污染。以至于目前有不少人把化学化工与环境污染联系在一起。

在 21 世纪开始之时，化学正在两个方向上迅速发展。一是在 20 世纪迅速发展的惯性驱动下继续沿各个有强大生命力的方向发展；二是全方位的“绿色化”，即使整个化学从“粗放型”向“集约型”转变，既满足人们的需求，又维持生态平衡和保护环境。

为了在一定程度上帮助读者熟悉现代化学一些重要领域的现状，科学出版社组织编辑出版了这套《现代化学基础丛书》。丛书以无机化学、分析化学、物理化学、有机化学和高分子化学五个二级学科为主，介绍这些学科领域目前发展的重点和热点，并兼顾学科覆盖的全面性。丛书计划为有关的科技人员、教育工作者和高等院校研究生、高年级学生提供一套较高水平的读物，希望能为化学在新世纪的发展起积极的推动作用。

朱清时

# 前　言

一百多年前的 1890 年，蒙德（Mond）和兰格（Langer）在研究一氧化碳（CO）对不锈钢阀门的腐蚀原因时发现，CO 与镍粉反应生成的四羰基镍对阀门具有腐蚀作用。羰基镍的发现拉开了羰基金属配合物研究的序幕。羰基金属配合物因其在性质、结构和成键方式等各方面的特殊性，引起了合成化学、理论化学和材料科学领域科研人员的极大兴趣。时至今日，羰基金属配合物的研究与应用已经取得了巨大的发展，人们不仅合成出羰基镍、羰基铁、羰基钨、羰基钼等多种羰基金属配合物，而且以羰基金属配合物为原料开发出包括羰基金属粉末、羰基金属复合材料等在内的许多新材料，在电子、化工、机械、国防、农业等领域呈现出不可估量的应用潜力和广阔的市场前景。

不仅如此，羰基金属配合物特殊的反应和催化特性，使其在有机合成领域中占有重要地位。液态的羰基镍及其衍生物具有优良的催化性能，是合成橡胶、树脂及丙烯酸的催化剂，也是化学工业不可缺少的化工原料。羰基钼既是合成原子簇化合物时常用的一种试剂，同时也是合成线型聚乙烯，某些热塑性或可凝固的高聚物、炔烃聚合物的优良催化剂。自从 20 世纪 30 年代德国科学家 Otto Roelen 发现了羰基钴催化乙烯与合成气（CO 和 $H_2$ 的混合气体）反应生成丙醛的羰基化反应以来，羰基钴作为一种十分重要的均相络合催化剂，在许多重要的有机酸、醛、酮和酯类化合物的合成中发挥了巨大作用。由羰基钴催化的丙烯制丁辛醇的工艺迄今仍是均相络合催化工业应用的最成功典范。全世界每年有超过一千万吨的产品通过羰基化反应生产。

伴随着时代的变迁和科技的发展，羰基金属和羰基合成反应也在一代代科学工作者的深耕细作之下不断地发展、演变、创新。过渡金属羰基化催化剂从最初的 Co、Ni、Pd、Rh 已经扩展到了 Se、Cu、Fe、Ru、Ir、Pt、Ag、Mn 等。由早期的氢甲酰化反应发展而来的羰基化反应的定义的边界已经模糊，含羰分子的构建方法呈现出多样化发展的趋势。$CO_2$、甲醛、甲酸等新型羰基源的发现，不对称羰基化反应、羰化串联反应的研究，进一步奠定了羰基合成反应在新合成方法和新物质创制中的重要性。即便是这样，研究人员的目光也没有仅停留在羰基化反应上，他们逐渐发现含羰化合物的转化同样重要，这是羰基化合物创造更多财富的过程。

从羰基金属化学到羰基金属应用，从催化羰基化反应制备含氧、含氮分子到

含羰分子的转化合成功能材料，集中体现着无机化学、结构化学、有机化学、材料学等学科的互相渗透与融合创新。将这些貌似松散、尚未形成有机系统的研究统一在一个更具包容性和可持续性的概念中并呈现于广大读者面前，这就是本书编著者的写作初衷。

羰基化学第一次从合成化学的角度，以更为宽广的视野和更具逻辑的构架，把羰基金属化学、羰基化反应和羰基化合物的转化进行了有机的整合。本书的编著者团队从2016年起多方面地收集、梳理相关文献，并在撰写过程中，尽量将几个方面的知识点完善协调地组织在一起，以便呈献给读者一个该领域综合研究的全貌。

本书共分为三篇11章。第一篇包括第1～4章，系统介绍了羰基金属构建的基础理论，羰基金属化合物的配体、结构与合成，羰基金属化合物的表征，羰基金属的生产、应用与毒性；第二篇包括第5～7章，主要介绍了氢甲酰化反应、非传统方法构建含羰分子、羰基酯及含氮羰基化合物的合成；第三篇包括第8～11章，介绍了$C_1$/$C_2$资源转化中的羰基化学、$C_3$资源转化中的羰基化学、$C_4$资源转化中的羰基化学、生物基羰基化合物的转化。在本书的撰写过程中，夏春谷、石峰、王红利、代兴超参与了第一篇的文献收集与整理、文字撰写、图片绘制等工作；夏春谷、李跃辉、黄子俊、董亚楠、刘超、王露、何林、曹彦伟、沈超仁为第二篇的文献收集、文字撰写与整理、图片绘制等做了大量的工作；李臻、李福伟、孙鹏整理、撰写了第三篇的内容。在此对他们的辛勤劳动和所做出的贡献一并表示感谢。同时，非常感谢科学出版社同志细致、认真的工作。本书撰写过程中参阅了大量的文献资料和学术著作，借此机会谨向原文献作者表示衷心的感谢。

由于编著者水平有限，书中可能有许多缺陷和不足，恳请读者批评指正。

编著者

2019年12月

# 目　　录

## 第　一　篇

# 第　二　篇

## 第　三　篇

# 第　一　篇

# 引　言

羰基金属配合物是指过渡金属与配体 CO 所形成的一类配合物。自 1890 年 Mond 和 Langer 发现 CO 在常温、常压下能与镍粉生成 $Ni(CO)_4$ 以来，人们已经合成了各种各样的过渡金属羰基配合物。按照配体种类，羰基金属配合物可以分为全羰基金属配合物和混合配体型羰基金属配合物；按照配合物中金属的多少，可以分为单核、双核和多核羰基金属配合物；按照成簇原子类型，可以分为同核羰基配合物和异核羰基配合物。除了羰基铁、羰基镍可以由单质铁或镍与 CO 直接羰化合成外，其他羰基配合物的合成通常须采用“还原羰化”工艺，由它们的金属盐或氧化物在高压合成釜中与高压 CO 反应来制备。尽管羰基金属配合物的合成很早就已实现，但是在过渡金属羰基化学发展的早期，只有少量的分析和表征方法可以用来表征羰基金属配合物。一种羰基金属配合物的结构确定往往需要花费数年时间才能完成，这严重限制了其应用发展。随着新技术的发展和计算能力的提高，如今化学家可以选择各种各样的表征技术，如红外光谱、质谱、核磁共振谱和 X 射线晶体学等研究新的羰基金属配合物。

羰基金属配合物在化工、冶金、电子、军工、医药和食品等领域有着广泛的用途。许多羰基金属及其衍生物本身就是重要的化工原料和催化剂。此外，羰基金属作为过渡金属与 CO 所形成的配合物在较低温度下极易挥发（升华）和解离，因此通过控制羰基金属的解离，可制备出不同维度（零维、一维、二维和三维）的多种功能材料。目前为止，人们利用羰基金属配合物已成功精炼出铁、镍、钨、钼、钴、铬、钒等多种金属。此外，羰基金属中的羰基还可以作为外源性 CO 释放于生物体内，对药物的诱导和酶的合成均有一定的作用。

但是需要注意的是，羰基金属配合物是剧毒、易燃和易爆的化合物，其生产车间的安全及周边环保极为重要。因此，不但工作人员必须做好防护措施进行安全生产，而且生产企业的车间设计，设备的制造、安装，通风系统及监控分析等每一项都要符合国家相应的标准，严格按照国家要求进行。此外，羰基金属的生产厂家还须设立专门的医疗组，一旦发生中毒事故伤员能够及时得到医治。

本篇主要介绍过渡金属羰基配合物构建理论，以及它的结构、合成、表征、生产、应用与毒性等方面内容。

# 第 1 章　羰基金属构建的基础理论

过渡金属羰基配合物是一类特殊的配合物，由于它们在性质、结构和成键方式等各方面的特殊性，引起了合成化学、理化化学和材料科学界的极大兴趣。过渡金属羰基配合物近年来发展迅速，多种多样的羰基金属配合物被合成出来，而且在不断地吸引着更多的人，从各个不同的角度进行研究。例如，有人致力于开发金属羰基配合物的实际应用，并且已经发展了多种具有特殊的催化活性，生物活性和电、磁学性能的羰基金属材料；有人则侧重于新型金属羰基配合物的合成及其结构规律和成键理论的研究。以羰基金属配合物为原料开发出了许多新材料，在众多领域获得重要的应用。

本章将重点介绍一些理解过渡金属羰基配合物结构的方法，包括 18 电子规则、有效原子序数规则、韦德规则、等瓣相似性原理、多面体骨架电子对理论等。

## 1.1　18 电子规则[1]

18 电子规则认为，热力学稳定的过渡金属有机化合物，其金属 d 轨道电子数和配体提供的电子数总和等于 18。如果 18 个电子（非键或者成键电子）填满了其价电子层，使其具有与同周期稀有气体原子相同的电子结构，则该配合物是稳定的。但是不含 π 受体配体的过渡金属化合物不遵守 18 电子规则。为确定过渡金属有机化合物是否遵从 18 电子规则，需要计算过渡金属的价电子总数。一种简便的方法是利用下面的公式：

价电子总数 = 金属原子的价电子数 + 所有配体的给电子数

过渡金属羰基配合物的配体除了 CO 还有其他配体，为了计算羰基化合物的价电子数目，首先需要了解一下特定配体所能提供的电子数。表 1.1 列出了一些常见配体配位模式的给电子数。

**表 1.1　常见配体的给电子数**

| 给电子数 | 端基 | 桥式（μ—） | 盖帽（$\mu_3$ — 或 $\mu_4$ — ） | 空隙 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | H, F, Cl, Br, I, $CR_3$, CN | H, $AuPR_3$ | H, $AuPR_3$ | H |
| 2 | CO, CNR, NCR, $NR_3$, $PR_3$, $SR_2$, （η-$C_2R_4$） | CO, CNR, $CR_2$ | CO, CNR | |

续表

| 给电子数 | 端基 | 桥式（μ—） | 盖帽（$\mu_3$ — 或 $\mu_4$ — ） | 空隙 |
|---|---|---|---|---|
| 3 | （$\eta^3$-$C_3R_3$), NO | F, Cl, Br, I, $PR_2$, OR, SR, NO | CR, NO | B |
| 4 | （$\eta^4$-$C_4R_4$） | （η-$C_2R_2$） | O, S, PR | C |
| 5 | （$\eta^5$-$C_5R_5$） | | F, Cl, Br, I | N, P |
| 6 | （$\eta^6$-$C_6R_6$） | | （$\eta^2$：$\eta^2$：$\eta^2$-$C_6R_6$） | O, S |

另外，Si、Ge、Sn 配体的给电子数等同于 C 配体，Se、Te 配体等同于 O、S 配体，As、Sb 与 P 配体的给电子数相同。

常见金属原子的价电子数见表 1.2。

**表 1.2　零价过渡金属的价电子数**

| 族 | 元素 | （s + d）电子数 |
|---|---|---|
| ⅢB | Sc，Y，La | 3 |
| ⅣB | Ti，Zr，Hf | 4 |
| ⅤB | V，Nb，Ta | 5 |
| ⅥB | Cr，Mo，W | 6 |
| ⅦB | Mn，Tc，Re | 7 |
| Ⅷ | Fe，Ru，Os | 8 |
| | Co，Rh，Ir | 9 |
| | Ni，Pd，Pt | 10 |
| ⅠB | Cu，Ag，Au | 11 |
| ⅡB | Zn，Cd，Hg | 12 |

靠近元素周期表中部的金属通常能够较好地遵守 18 电子规则，其原因在于 $n$d 原子轨道的能量与$(n + 1)$s 和$(n + 1)$p 原子轨道的能量相近，因此它们可以全部参与成键。而对于元素周期表右边的第ⅠB 和ⅡB 族金属元素来说，由于有效核电荷增加（这些电荷对于 d 原子轨道的影响最大），使得 $n$d 轨道的能量比$(n + 1)$s 和$(n + 1)$p 原子轨道的能量更低，所以这些原子轨道不会完全贡献电子用于成键。

下面以 $Cr(CO)_6$ 为例来说明 18 电子规则（图 1.1）。$Cr(CO)_6$ 是中心原子为 $d^6$ 的八面体配合物，其分子轨道由金属 Cr 的 4s，4p，$3d_{z^2}$ 及 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道和相同对称性的 6 个 CO 配体的 σ 给电子轨道组合，从而形成了 6 个(M-L)σ 键分子轨道($a_{1g}$，$t_{1u}$，$e_g$)。金属 $t_{2g}$ 轨道参与形成 π 键，电子从金属的 d 轨道反馈到 CO 的 $\pi^*$反键轨道上。因此，共有 9 个分子轨道可容纳 18 个电子。$Cr(CO)_6$ 配合物中 Cr 原子是零

价氧化态，能够提供 6 个电子，而每个 CO 配体可以提供 2 个电子，这些加起来一共有 18 个电子，满足 18 电子规则，所以 $Cr(CO)_6$ 是稳定的羰基金属配合物。

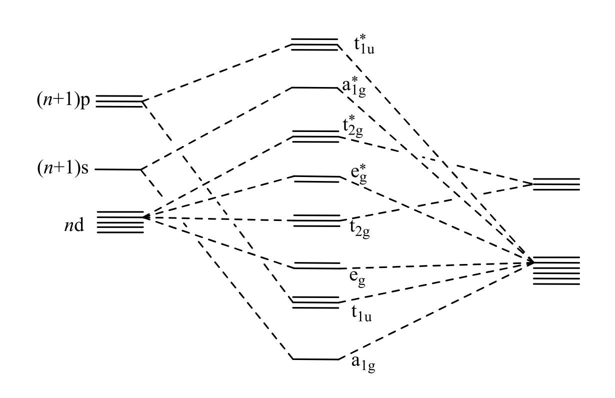
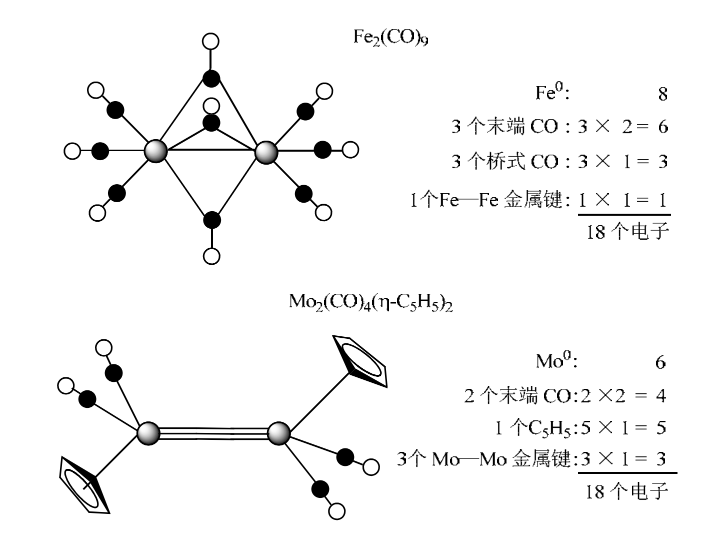



图 1.1　$Cr(CO)_6$ 的分子能级图

当化合物中含有金属-金属键（M—M）和桥连基团［M—(μ-CO)—M］时，其中的化学键表示共用电子对，规定一条化学键给一个金属贡献一个电子。对于 $Fe_2(CO)_9$，其中有 1 个 Fe—Fe 金属键和 3 个 M—CO—M 桥键，对每一个 Fe 的电子数计算如图 1.2 所示，也满足 18 电子规则。对于 $\eta^n$ 型电子给体，如 $\eta^5$-$C_5H_5$，计算方法如图 1.2 中 $Mo_2(CO)_4(\eta\text{-}C_5H_5)_2$ 所示：$Mo^0$：6，2 个 M—CO：4，1 个 $\eta^5$-$C_5H_5$：5，3 个 Mo—Mo：3，所以每一个 Mo 原子电子总数 = 6 + 4 + 5 + 3 = 18。对于 $Ir_4(CO)_{12}$ 中每一个 Ir 原子而言，电子总数 = 9 + 6 + 3 = 18。



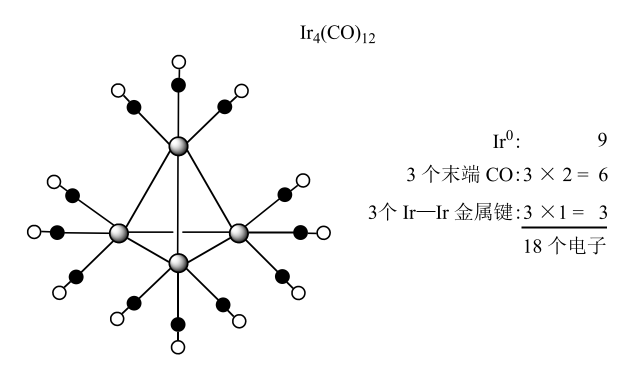



图 1.2　18 电子规则的应用

需要指出的是，18 电子规则对三核、四核原子簇的应用比较成功，其他高核原子簇有时并不符合 18 电子规则。其原因在于 18 电子规则建立在电子对定域基础上，而多核原子簇的电子高度离域，随着金属原子基团的增大，非定域化程度增加。

## 1.2　有效原子序数规则[1]

1923 年，英国化学家西奇威克（Sidgwick）提出了有效原子序数（EAN）规则。该规则认为，热力学稳定的过渡金属有机化合物的金属原子外围的总电子数应等于同周期的稀有气体元素的原子序数。有效原子序数规则是 18 电子规则的简单扩展，如果羰基化合物中每个金属的电子数是 18，那么这个羰基化合物就遵守有效原子序数的规则。以双帽四面体羰基化合物 $Os_6(CO)_{18}$ 为例（图 1.3），这个羰基化合物的 6 个 Os 原子有 3 种不同配位形式。其中，$Os_a$ 有 3 个 Os—Os 键和 3 个

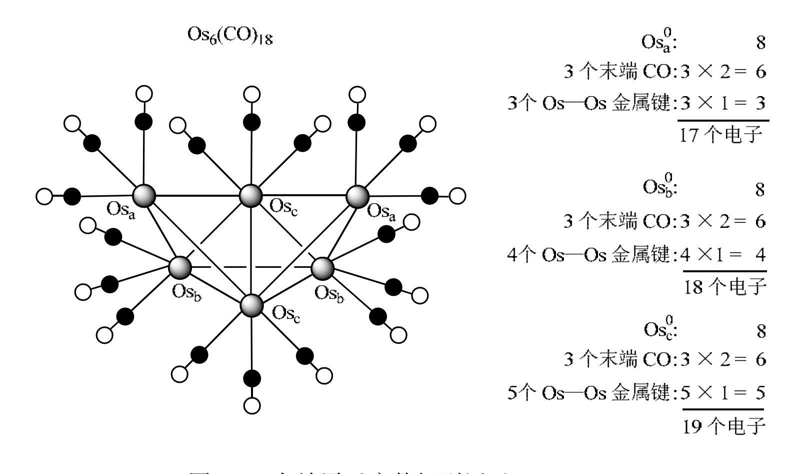



图 1.3　有效原子序数规则用于 $Os_6(CO)_{18}$

末端羰基，$Os_b$ 有 4 个 Os—Os 键和 3 个末端羰基，$Os_c$ 有 5 个 Os—Os 键和 3 个末端羰基。$Os_a$ 只有 17 个电子，$Os_b$ 有 18 个电子，而 $Os_c$ 有 19 个电子。三种 Os 原子中只有 $Os_b$ 遵守 18 电子规则，但是这三种 Os 原子的电子总数加起来再除以金属原子的个数，每个 Os 原子平均有 18 个电子。这个例子说明虽然个别的金属原子不遵守 18 电子规则，但是整个分子是遵守 18 电子规则的。在含有 $n$ 个金属原子的多核原子簇化合物中，除金属 M 本身的价电子和配体提供的电子外，金属-金属间还互相重叠形成金属键，相互提供电子以满足 18 电子规则。

18 电子规则和有效原子序数规则都基于以下假设：所有金属-金属键之间的相互作用由定域的两中心/两电子（2c/2e）组成。有效原子序数规则广义上认为，在一个原子簇（$M_nL_x$）中 M—M 金属键的个数 $m$ = [满足 18 电子规则所需要的电子数–(金属的总价电子数 + 配体提供的总电子数 ± 离子的电荷)]/2，即 $m = (18n-k)/2$。其中 $k$ 是价电子总数，包括 $n$ 个金属原子的价电子、所有配体提供的电子数、簇化合物所带的电荷数，有时还包括镶嵌在金属原子簇骨架中的 H 或 C 原子的价电子。现仍然以 $Os_6(CO)_{18}$ 为例进行说明：

满足 18 电子规则所需要的电子数：$18n = 18\times6 = 108$

金属 $Os_6$ 的总价电子数：$6\times8 = 48$

配体提供的价电子数：$18\times2 = 36$

$k = 48 + 36 = 84$

因此，$m = (108-84)/2 = 12$，即 6 个 Os 原子形成 12 个金属键轨道，几何构型应该为正八面体。预测的 12 个金属-金属键与双帽四面体 12 个边相一致。5 个原子核的原子簇通常遵守有效原子序数规则。三棱柱代表了六核原子簇，如图 1.4 所示，$[Rh_6C(CO)_{15}]^{2-}$的结构：

满足 18 电子规则所需要的电子数：$18n = 18\times6 = 108$

金属 $Rh_6$ 的总价电子数：$6\times9 = 54$

配体提供的价电子数：$15\times2 = 30$

C 原子的价电子数：$1\times4 = 4$

簇合物所带的电荷数：2

$k = 54 + 30 + 4 + 2 = 90$

因此，$m = (108-90)/2 = 9$，即 6 个 Rh 原子形成 9 个 M—M 两中心/两电子键，X 射线单晶衍射表明该羰基化合物的结构为三棱柱（图 1.4）。

电子精准（electron precise）的原子簇骨架几何构型可以在适当的条件下通过氧化还原反应互相转变，这个过程对于特定的催化反应十分重要。如图 1.5 所示，四核的原子簇 $Os_4(CO)_{14}$、$Os_4(CO)_{15}$ 和 $Os_4(CO)_{16}$ 都是电子精准的，它们可以通过连续的加入 2 个电子的 CO 配体同时断裂一个金属键达到互变。原子簇核的几何构型由四面体的 $Os_4(CO)_{14}$ 到蝴蝶形的 $Os_4(CO)_{15}$，最后形成平面四方形的 $Os_4(CO)_{16}$。

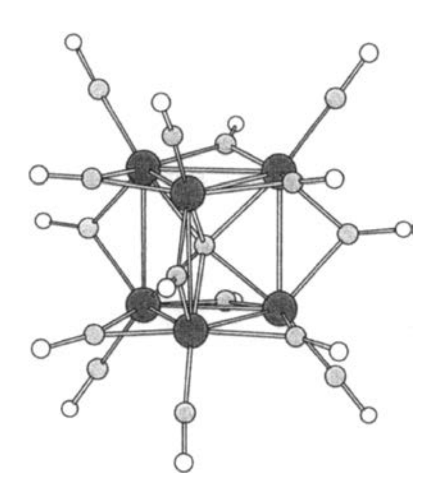


图 1.4　$[Rh_6C(CO)_{15}]^{2-}$的结构

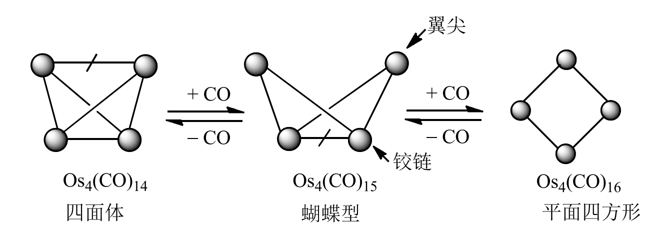



图 1.5　$Os_4(CO)_{14}$、$Os_4(CO)_{15}$和$Os_4(CO)_{16}$之间的结构转变

仅使用有效原子序数规则不可能预测出原子簇的几何构型，还需要结合其他的信息来预测原子簇的实际几何结构。在有些体系中，三核和五核的原子簇同样会发生互变，对于更大的原子簇可能形成更多的骨架几何结构。值得注意的是，加入一对电子到非电子精准的原子簇上通常不会引发 M—M 边的断裂，但会引发结构重组。例如，$Os_6(CO)_{18}$还原为$[Os_6(CO)_{18}]^{2-}$会涉及双帽四面体重排为八面体。

除了少数例外，Fe 和 Co 亚族所有原子簇的金属骨架的边数通常等于或大于 2c/2e 键的数目，其中含有 6 个或更多金属原子的原子簇则通常边的数量比预测的要多，而且成键数目和通过有效原子序数规则预测的数目是不一致的（表 1.3）。例外的是，铑、钯、铱、铂等易于形成四配位的平面型配合物，此时价电子总数为 16 也同样稳定。

**表 1.3　普通多面体的电子数**

| 结构 | $n$ | $E$ | $k$ | $m$ |
|---|---|---|---|---|
| 三角形 | 3 | 3 | 48 | 3 |
| 线形/开放三角形 | 3 | 2 | 50 | 2 |

续表

| 结构 | $n$ | $E$ | $k$ | $m$ |
|---|---|---|---|---|
| 四面体 | 4 | 6 | 60 | 6 |
| 蝴蝶形 | 4 | 5 | 62 | 5 |
| 三角双锥 | 5 | 9 | 72 | 9 |
| 正方四角锥 | 5 | 8 | 74 | 8 |
| 边桥四面体 | 5 | 8 | 74 | 8 |
| 桥连蝴蝶形 | 5 | 7 | 76 | 7 |
| 双帽四面体 | 6 | 12 | 84 | 12 |
| 八面体 | 6 | 12 | 86 | 11 |
| 帽式正方棱锥 | 6 | 11 | 86 | 11 |
| 三棱柱 | 6 | 9 | 90 | 9 |
| 单帽八面体 | 7 | 15 | 98 | 14 |
| 双帽八面体 | 8 | 18 | 110 | 17 |
| 四方反棱柱 | 8 | 16 | 114 | 15 |
| 四帽八面体 | 10 | 24 | 134 | 23 |

注：$n$ 代表金属原子数目；$E$ 代表观察到的金属-金属键数目；$k$ 代表价电子总数；$m$ 代表预测的金属-金属 2c/2e 键的数目。

总的来看，18 电子规则是有效原子序数规则的一种简化形式，两者之间是相互符合的。

## 1.3　韦 德 规 则[1]

1971 年，英国的结构学家 Wade 在分子轨道理论基础上提出了一个预言硼烷、硼烷衍生物和其他主原子簇化合物结构的规则，即韦德规则。该规则指出：硼烷、硼烷衍生物和其他主原子簇化合物的结构类型取决于骨架成键的电子对数。若以 $b$ 表示骨架成键电子对数，$n$ 表示骨架原子数，则

$b = n + 1$　闭式结构（$n$ 个顶点的多面体）

$b = n + 2$　鸟巢式结构（$n + 1$ 个顶点的多面体缺一个顶）

$b = n + 3$　蛛网式结构（$n + 2$ 个顶点的多面体缺两个顶）

$b = n + 4$　敞网式结构（$n + 3$ 个顶点的多面体缺三个顶）

硼烷的发现要早于过渡金属簇化合物，因此这些解释硼烷结构的规则也可以用来解释过渡金属簇化合物的成键。

闭式、鸟巢式、蛛网式和敞网式结构对应于一系列增加的开放三角面的多面体。

闭式结构是指由三角形面构成的封闭的完整多面体，其 $n$ 个顶点都有骨架原子。鸟巢式结构可以看成是由 $n+1$ 个顶点的闭式结构的多面体骨架去掉一个顶点衍生而来的，不完全或缺顶的多面体。也就是说，如果一个原子和其他四个原子配位的闭式结构，失去一个配位原子而最终和其他三个原子配位则会形成鸟巢式结构。以硼烷簇$[B_6H_6]^{2-}$为例，每个硼原子对成键的簇提供 2 个电子（硼烷其他的价电子用来和氢原子成键），硼烷给出 12 个电子加上电荷给的 2 个电子一共有 7 对电子可用于成键。根据韦德规则预测的结构为八面体闭式结构，这与实际观测的结构相一致。蛛网式结构可以看成是由 $n+2$ 个顶点的闭式结构的多面体骨架结构去掉两个相邻的顶衍生而来，也可看成是由鸟巢式骨架结构去掉一个相邻的顶衍生而来。除了上述三种结构外，还有一种口开得更大，网敞得更开，几乎成了平面型结构，称为敞网式结构。

应当注意，韦德规则并不能预测具体结构，只能预测结构类型，而且不符合韦德规则的例子也不少（不能预测三棱柱、立方体等非三角多面体的原子簇结构）。尽管如此，韦德规则仍然是目前预言结构类型最好的规则。

## 1.4　等瓣相似性原理[1]

1981 年诺贝尔化学奖得主 Hoffmann 教授提出了等瓣相似性原理。等瓣相似是指两个或两个以上的分子片段，它们前线轨道的数目、能级分布、形状、对称性以及所含的电子数目都是类似的。当分子片段等瓣相似时，它们形成化合物的情况可以用相似的分子轨道等瓣相似连接模型进行分析。这里的分子片段，既可以是有机分子片段，如 $CH_3$、$CH_2$、CH 等，也可以是含有金属原子的分子片段，如 $Mn(CO)_5$、$Fe(CO)_4$、$Co(CO)_3$ 等。由于这些等瓣相似的分子片段结合可得到形式多样化的化合物，从而为无机化学和有机化学建立了桥梁，有力地推动了金属有机化学和原子簇化学的迅速发展。例如，BH、$CH^+$和 $M(CO)_3$（M = Fe，Ru 和 Os）碎片有相同的成键特征，因此，$[B_6H_6]^{2-}$中的两个 BH 片段能够被 $CH^+$ 片段取代而形成中性闭合的原子簇 $B_4C_2H_6$。虽然有机片段的前线轨道是由 VSERR（价层电子对互斥）理论衍生的，但是可以认为 $ML_n$ 碎片为八面体的一部分。图 1.6

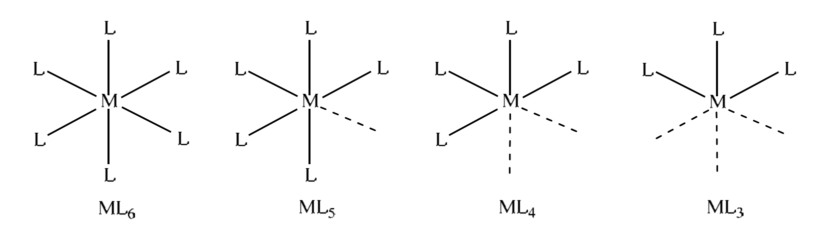



图 1.6　$ML_n$ 碎片

展示的是一个八面体配合物 $ML_6$ 每次除去一个配体所产生的分子碎片。从图中可以观察到四方锥和三角双锥配位几何构型的 $ML_5$ 是如何从八面体配合物转化而来，也可以进一步看到平面四方和四面体几何构型的 $ML_4$ 是如何从五配位的 $ML_5$ 转化而来，以及具有三角锥和平面三角配位几何构型的 $ML_3$ 是如何从四配位的 $ML_4$ 衍生而来。

Hoffman 把具有相似前线轨道的 $d^7ML_5$[如 $Mn(CO)_5$ 与 $CH_3$]、$d^8ML_4$[如 $Os(CO)_4$ 与 $CH_2$]和 $d^9ML_3$[如 $Co(CO)_3$ 与 CH]分别称为等瓣碎片。他用中间带有半瓣 p 轨道的双箭头表示碎片之间的等瓣相似关系（图 1.7）。

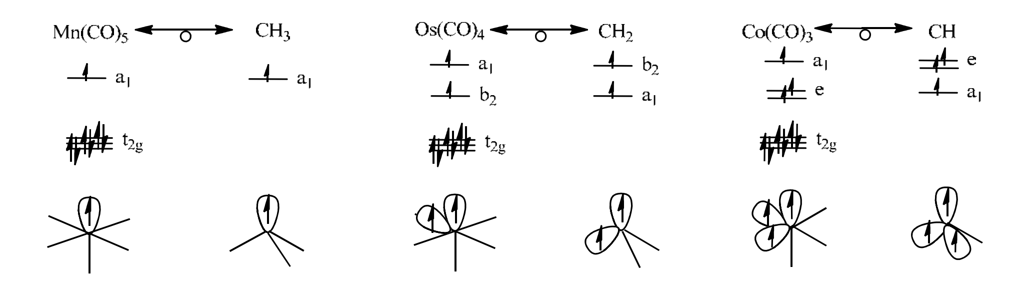



图 1.7　金属羰基碎片和碳氢碎片的例子

等瓣相似性原理与 18 电子规则都可以阐明金属原子簇化合物的结构，但它们的适用范围有所不同。18 电子规则适用于 2～6 个金属原子的小原子簇，而等瓣相似性原理适用于 4～12 个金属原子的中等大小的原子簇。

## 1.5　多面体骨架电子对理论[1]

多面体骨架电子对理论（PSEPT）是 Wade 和 Mingos 在硼烷和碳硼烷结构规则（韦德规则）的基础上总结出来的。该理论揭示了原子簇的簇骨架成键电子数与多面体几何顶点数的内在关系，可以从参加骨架成键的电子数推测出骨架的几何形状。它与等瓣相似性原理一样，也适用于阐明中等大小原子簇化合物的结构。

对于过渡金属原子簇可以使用如下的通式获得：

$$S=（价电子总数-12n）/2$$

其中，$S$ 为成键原子簇的骨架电子对数；$n$ 为骨架金属原子数。

过渡金属原子的 9 个原子轨道都可以成键，其中 3 个原子轨道用来与骨架成键，其余 6 个原子轨道用于金属和配体成键或者占据非键轨道，这 6 个轨道共可以填 12 个电子。所以上式中 12 是指不参与骨架成键的电子数。这个反应式可以用来解释一系列高核原子簇的骨架几何形状，具体例子见图 1.8。

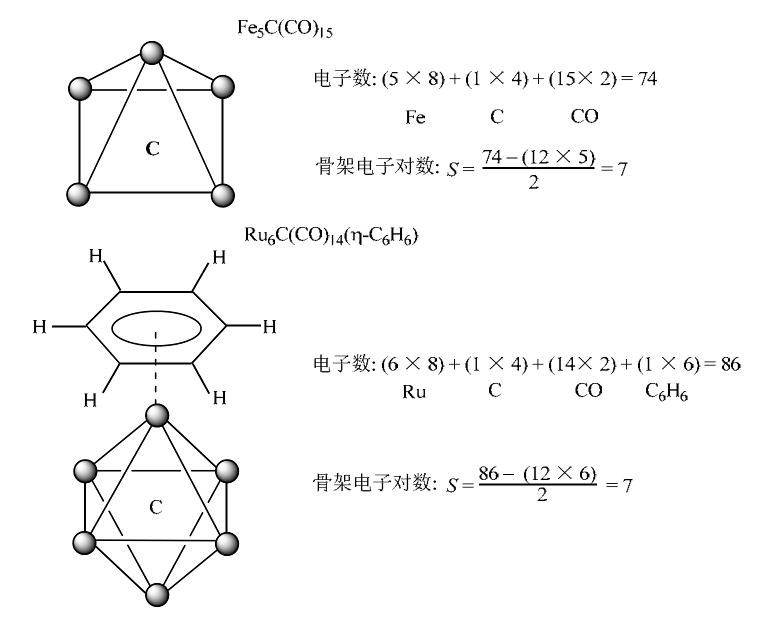



图 1.8　使用多面体骨架电子对理论分析 $Fe_5C(CO)_{15}$ 和 $Ru_6C(CO)_{14}(\eta\text{-}C_6H_6)$的结构

对于 $Fe_5C(CO)_{15}$，

$$\text{电子数：}\underset{\text{Fe}}{(5\times 8)}+\underset{\text{C}}{(1\times 4)}+\underset{\text{CO}}{(15\times 2)}=74$$

$$\text{骨架电子对数：}S=[74-(12\times 5)]/2=7$$

5 个金属原子通过 7 对电子（$n+2$）连接形成，所以这个多面体的 5 个骨架原子构成鸟巢式结构。

对于 $Ru_6C(CO)_{14}(\eta\text{-}C_6H_6)$，

$$\text{电子数：}\underset{\text{Ru}}{(6\times 8)}+\underset{\text{C}}{(1\times 4)}+\underset{\text{CO}}{(14\times 2)}+\underset{C_6H_6}{(1\times 6)}=86$$

$$\text{骨架电子对数：}S=[86-(12\times 6)]/2=7$$

6 个金属原子由 7 对电子（$n+1$）连接形成，所以这个多面体的结构是闭式八面体。

## 1.6　盖 帽 原 则[1]

当过渡金属原子簇超过 6 个原子时，它们不趋向于形成大的闭式多面体，而是形成一些小的多面体。对于一个或多个面带有帽子的羰基化合物，其电子数计算可以使用盖帽原则。值得指出的是，带帽的多面体原子簇和不带帽的原子簇具有相同的骨架成键电子对数。盖帽原则不仅适用于带帽的闭式多面体，也适用于带帽的鸟巢式和网型多面体。若以 $b$ 表示骨架成键电子对数，$n$ 表示骨架原子数，则

$b = n$　单帽多面体

$b = n-1$　双帽多面体

$b = n-2$　三帽多面体

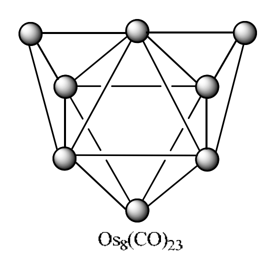
这个方法可以看作闭式多面体没有加上一个电子而是加了一个帽子。带帽单元的前线轨道和带帽的面上的轨道相互作用，因此不会破坏原子簇核的成键。为了应用盖帽原则，必须使用多面体骨架电子对理论计算出成键原子簇的骨架电子对数。以八核原子簇 $Os_8(CO)_{23}$ 为例，

$$\text{电子数：}(8\times 8)+(23\times 2)=110$$

Os　　CO

$$\text{骨架电子对数：}S=[110-(12\times 8)]/2=7$$

8 个金属原子由 7 个电子对（$n$–1）连接而成，因此这个多面体必须有 2 个帽子（图 1.9）。

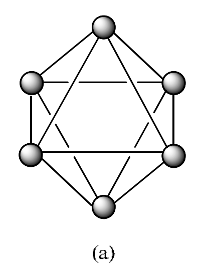



电子数: (8 × 8) + (23 × 2) = 110
Os　　CO

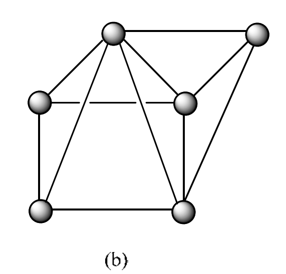
$$\text{骨架电子对数：}S=\frac{110-(12\times 8)}{2}=7$$

图 1.9　应用盖帽原则推测 $Os_8(CO)_{23}$ 的结构

必须指出，该方法并不能预测羰基化合物的具体结构。例如，该方法无法区分闭式多面体和一个带帽的鸟巢式多面体。$Os_8(CO)_{23}$ 有 3 个异构体（不同的八面体面盖帽）也说明了这一点。同样，$[Os_6(CO)_{18}]^{2-}$ 和 $H_2Os_6(CO)_{18}$ 都有 7 对骨架成键电子对，但是 $[Os_6(CO)_{18}]^{2-}$ 是一个正常的八面体，而 $H_2Os_6(CO)_{18}$ 则是一个带帽的鸟巢式八面体结构（图 1.10）。



(a)



(b)

图 1.10　$[Os_6(CO)_{18}]^{2-}$（a）和 $H_2Os_6(CO)_{18}$（b）的结构

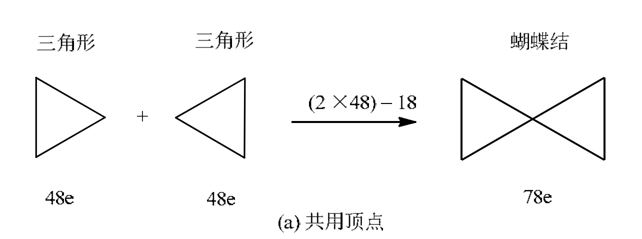
# 1.7　多面体缩合理论[1]

小的多面体之间共用一个顶点、边和面，会形成一系列高核羰基金属簇骨架结构，它们被称为稠-闭式多面体。一个简单的电子计数方法如下：缩合多面体中电子总数等于母体多面体电子减去共用单元（顶点、边和面）的电子数。表 1.4 列出一些常见原子簇碎片的电子数。这种方法对于预测可以分解成小片段的大的原子簇的价电子总数非常有用。多面体缩合理论的应用见图 1.11。

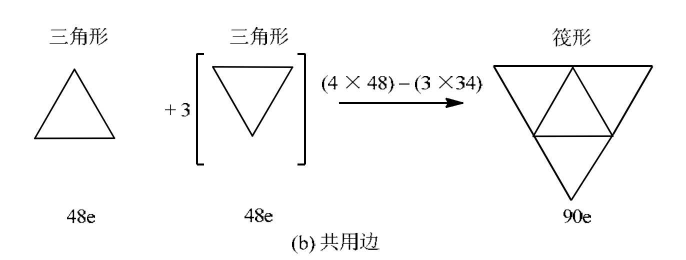
**表 1.4　普通单元的特征电子数**

| 共用单元 | 减去电子数 |
|---|---|
| 顶点 | 18e |
| 边 | 34e |
| 三角面 | 48e |
| 四角面 | 50e[a] |
| 方形面 | 62e |
| 方形面 | 64e[b] |
| 蝴蝶面 | 62e |

a 当两个母体多面体都是三角多面体并且有 6 个或更多的核；
b 当两个母体多面体都有 3 个金属-金属键连接。




(a) 共用顶点




(b) 共用边

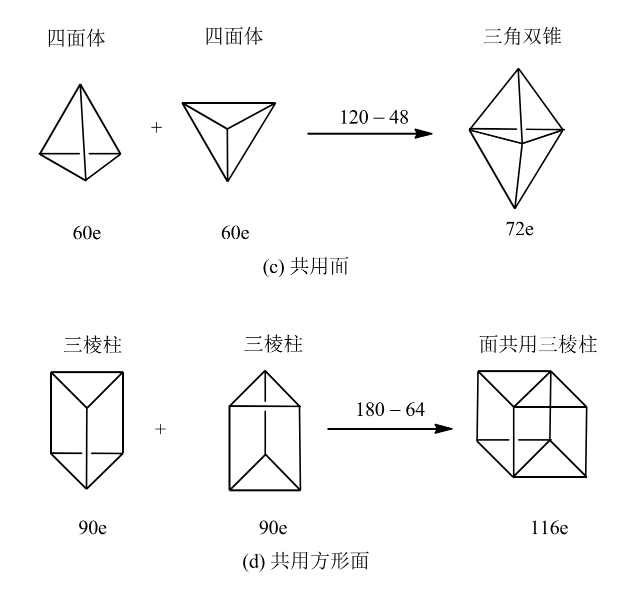



图 1.11　多面体缩合理论的举例

# 第 2 章　羰基金属化合物的配体、结构与合成

## 2.1　羰基金属化合物的配体[1]

在过渡金属羰基化合物中，配体通常用来稳定低氧化态的金属羰基化合物，常见的配体有 CO、膦、NO、H、烯烃、炔烃、环戊二烯和芳烃等。由于这些配体能够与金属中心以不同成键方式发生相互作用，所以这些配体配位到原子簇时常常表现出更富电子的配位行为。本章主要对各种类型的配体加以介绍。

### 2.1.1　CO 配体

在过渡金属羰基簇化学中，CO 是一个多样性的配体，可以表现出不同配位模式。金属和 CO 总是通过碳原子配位成键，且由两部分组成（图 2.1）。一方面，CO 分子以碳原子的孤对电子与中心金属原子的空轨道形成 σ 键；另一方面金属原子的 d 轨道的电子与 CO $\pi^*$反键轨道形成反馈 π 键，这两方面的键合称为 σ-π 配键。尽管 CO 是一个十分缺电子的 σ 供体，但是反馈 π 键的形成使电子从金属原子转移（反馈）到 CO 反馈 $\pi^*$键轨道，减少了由于生成 σ 键引起金属上增多的负电荷，因此更有利于 σ 键的形成；而 σ 键的加强，使金属原子周围积累更多的负电荷，又促使反馈 π 键的形成。这两种成键模式相互配合、互相促进的协同作用增强了 σ-π 键的成键效应，提高了羰基化合物的稳定性。

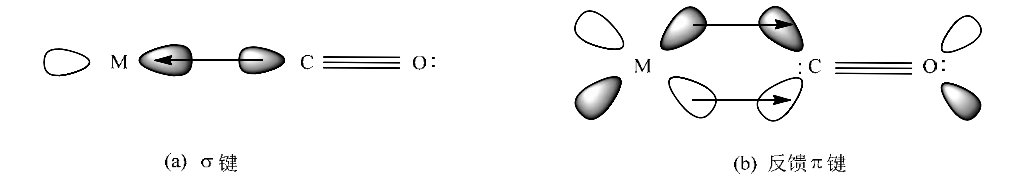



图 2.1　金属和 CO 成键的两种模式

供电子给 C—O$\pi^*$分子轨道有两个主要作用。首先，M—C 键的 π 键增强了 M—C 键，产生了部分双键特征。键长测试结果表明 M—$C_{CO}$ 键明显变短，通常要比 M—Cσ 键短 0.2～0.3Å。其次，把电子引入到 $\pi^*$反键轨道使得 C—O 键变弱。结构研究表明 C—O 键的确变长，C—O 键变弱。检测 C—O 键强度最灵敏的方法

是红外光谱，自由 CO 的 C—O 键伸缩振动的红外吸收峰在 $\nu(\text{CO}) = 2143\text{cm}^{-1}$ 处，而与金属配位之后该值会降低。

1. CO 的成键模式

在金属羰基化合物中，CO 分子可以和 1 个、2 个或 3 个金属原子键合。CO 和金属原子的配位方式主要有端式、桥式（μ-CO）和面帽式（$\mu_3$-CO）等几种，其中 CO 能够提供 2 个电子。例如，阴离子原子簇$[Fe_3(CO)_{11}]^{2-}$包含了上述三种 CO 成键模式，分子式写为$[Fe_3(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-CO})(CO)_9]^{2-}$（图 2.2）。为了方便起见，三种不同的成键模式通常不按这种方式区别，除非有其他配体的出现。

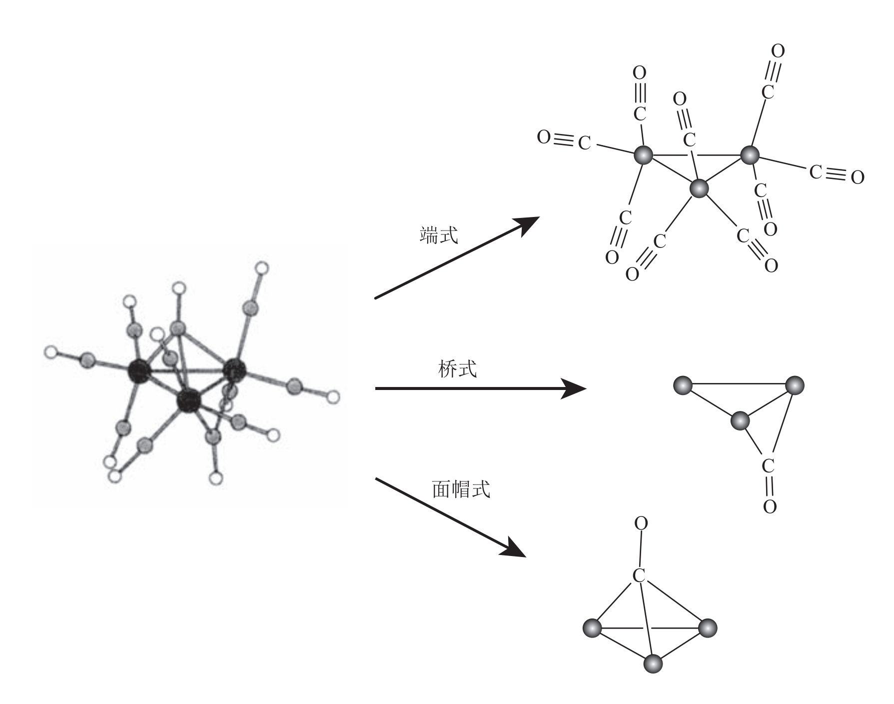



图 2.2　$[Fe_3(\mu\text{-CO})(\mu_3\text{-CO})(CO)_9]^{2-}$的结构以及三种成键模式

与末端配位比较，桥式配位能够提供更好的 π 接受体位置。同时，因为碳原子的孤对电子轨道能同时与形成 M—M 键的 2 个金属原子的空轨道重叠，又能通过 $\pi^*$反键轨道和 2 个充满电子的金属原子 d 轨道重叠形成反键，因此边桥基仍可作为两电子配体发挥作用。反键强度的增加意味着桥式配位的 $\nu(\text{CO})$ 值明显要比末端配位的低。而对于面帽式配位方式，这种效应对配体影响更加明显。典型的 CO 伸缩振动频率见表 2.1。

**表 2.1　典型的 CO 伸缩振动频率**

| | 自由的 | 端式 | 桥式 | 面帽式 |
|---|---|---|---|---|
| $\nu$(CO) /$cm^{-1}$ | 2143 | 2120～1850 | 1850～1750 | 1750～1600 |

红外光谱法是表征各种羰基最有效的方法，羰基振动吸收带的位置主要与 CO 的成键模式（端式、桥式），以及金属上能用于形成 π 反键的 d 电子云密度有关。如果金属上电子云密度增加，π 反键增强，那么就会有更多的 d 电子进入 CO 的 $\pi^*$反键轨道，从而导致 C—O 键削弱。同时，配体贡献电子云密度的能力对于金属上绝对电子云密度的量也有很大影响，进而影响到 CO 的伸缩振动频率。需要指出的是，反位存在能形成 π 反键的配体会竞争同一 d 轨道的电子，从而互相削弱 π 反键。特别是处于羰基反位的配体，对 CO 与金属形成 π 反键的影响更大。若反位是 σ 给电子配体，则使 M—CO 键增强，M 与 CO 之间具有更多的双键特性。

2. *其他效应*

还有许多因素可以影响羰基金属化合物中 C—O 键键长。

首先，金属在元素周期表的位置有很大的影响。例如，4d 和 5d 轨道的能量比 3d 轨道的能量更大，并且和 CO 反键 $\pi^*$轨道的重叠更加有效。第二和第三过渡金属的 M—CO 键比第一过渡金属的 M—CO 键更强。

其次，金属原子半径的大小也能影响 M—CO 之间作用。第一过渡金属元素的羰基配合物中，羰基为桥连基团的较多；而第二和第三过渡金属元素的羰基配合物中，羰基为桥连基团的较少。

此外，羰基金属化合物自身的电荷也会影响 M—CO 之间作用。例如，负电荷的存在会导致电子云分布到 CO 的反键轨道，从而降低 C—O 键的伸缩振动频率（表 2.2）。

**表 2.2　羰基化合物所带电荷对 $\nu$(CO) 值的影响**

| | $[Os_{20}(CO)_{40}]$ | $[Os_{20}(CO)_{40}]^-$ | $[Os_{20}(CO)_{40}]^{2-}$ | $[Os_{20}(CO)_{40}]^{3-}$ | $[Os_{20}(CO)_{40}]^{4-}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\nu$(CO) /$cm^{-1}$ | 2068，2031 | 2059，2019 | 2045，2002 | 2033，1988 | 2023，1978 |

相比于 CO，大部分配体都有着较强的 σ 供电子能力和较弱的 π 电子接受能力，因此其他配体取代 CO 将会显著影响剩下的 CO 配体。表 2.3 中数据表明 $Ru_3(CO)_{12}$ 中平均 $\nu$(CO) 值随着 CO 配体被 $PPh_3$ 取代而降低。

**表 2.3　配体对 ν(CO) 值的影响**

| | $Ru_3(CO)_{12}$ | $Ru_3(CO)_{11}(PPh_3)$ | $Ru_3(CO)_{10}(PPh_3)_2$ | $Ru_3(CO)_9(PPh_3)_3$ |
|---|---|---|---|---|
| $\nu$(CO) /$cm^{-1}$ | 2042 | 2023 | 2007 | 1985 |

## 2.1.2　CO 相关的配体

亚硝基配合物是指含一氧化氮（NO）配体的金属配合物。NO 性质上和 CO 相似，但是在 $\pi^*$轨道上比 CO 多 1 个电子。当 NO 和过渡金属配位时，由于 $\pi^*$轨道参与反馈 π 键的形成，所以每个 NO 分子有 3 个电子参与成键。

配体 NO 与金属有两种不同的成键方式，一种是线形，另一种是角形，因此它是一种两性配体。在多数亚硝基配合物中，NO 是以末端氮原子与金属配位，M—N—O（约 180°）呈直线几何构型。以这种方式成键的 NO 配体是三电子配体。末端亚硝基与过渡金属的配位还可呈角形几何构型，其 M—N—O 的角度范围一般为 120°～140°。以这种方式成键的 NO 只能提供 1 个电子。与线形配位的 NO 相比，角形配位的 NO 的 M—N 键稍长一点，其 $\nu$(CO) 为 1720～1610$cm^{-1}$，要比线形的略低一些。与 CO 配体一样，NO 配体也能够采取桥式（μ-NO）和面帽式（$\mu_3$-NO）配位模式，如图 2.3 所示，$MnFe_2(\mu\text{-}CO)_2(\eta\text{-}C_5H_5)_2(\eta\text{-}C_5H_4Me)(\mu\text{-}NO)(\mu_3\text{-}NO)$ 的结构中 NO 配体能够采取更不同寻常的配位模式，如 $\mu_4$-$\eta^2$ 模式。

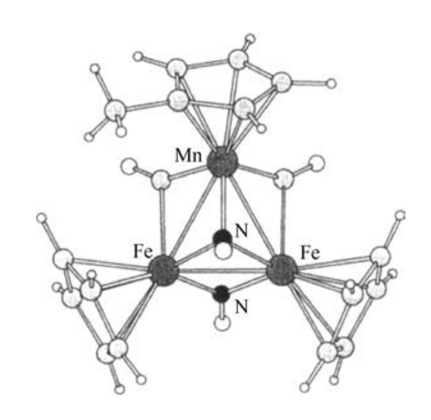



图 2.3　$MnFe_2(\mu\text{-}CO)_2(\eta\text{-}C_5H_5)_2(\eta\text{-}C_5H_4Me)(\mu\text{-}NO)(\mu_3\text{-}NO)$ 的结构

NO 配体最突出的物理性质表现在红外光谱方面。在红外光谱中，末端配位亚硝基显示很强的 NO 吸收峰，其红外伸缩频率通常为 1900～1800$cm^{-1}$，而以桥式配位时其伸缩频率最低可降至 1335$cm^{-1}$。同时，由于反键的存在，亚硝基 NO 作为配体时金属与氮原子之间的键长稍短于它们的共价半径之和。

异腈（CNR）配体形式上可以看作是羰基金属配体中的氧原子被 NR 基取代的产物，与 CO 是同构化合物。与 CO 相似，CNR 配体也是一个两电子供体，它可以通过末端或桥连方式与过渡金属配位。与金属羰基化合物不同的是，CNR 的桥式配位能力比羰基差，而且它与羰基配体相比是一种较强的 σ 给体和较弱的 π 受体。CNR 配体在 2000～2190cm$^{-1}$ 区域表现出强烈的$\nu$(CN) 吸收峰。异腈的孤对电子在 C—N 的反键轨道上，与金属成键后，以此对孤对电子与金属成 σ 键，故 C—N 的反键性降低，从而导致 C—N 键增强。它也存在 π 反键，这一作用又会削弱 C—N 键，因此形成金属配合物后，异腈的 C—N 键可以变强也可以变弱。

### 2.1.3　膦配体

膦配体也是一类非常重要的配体，由于它很容易取代 CO，因此广泛存在于不同结构的过渡金属羰基配合物中。P 原子除了一对孤对电子可以作为电子对的供给体与 M 形成 σ 键外，它还有空的 d 轨道可以与 M 形成反馈 π 键，从而使得配合物更加稳定。膦配体是一个较强的 σ 供电子体和较弱的 π 接受体，因而它只能在金属的末端配位。不同取代的膦配体接受金属反馈电子的能力差别较大。例如，带有电负性的取代基，如 $P(OR)_3$（称为磷酸酯）或 $PF_3$，是良好的 π 接受体。至于接受金属 dπ 电子的是 P 的 dπ 轨道还是 P—R 的 $\sigma^*$轨道目前仍然存有争议。当羰基金属中 CO 被膦配体取代后，配位方式取决于膦配体的空间因素和电子效应。三核 $Ru_3(CO)_{12}$ 被 $PR_3$ 逐一取代的例子很好地说明了这一点（图 2.4）。

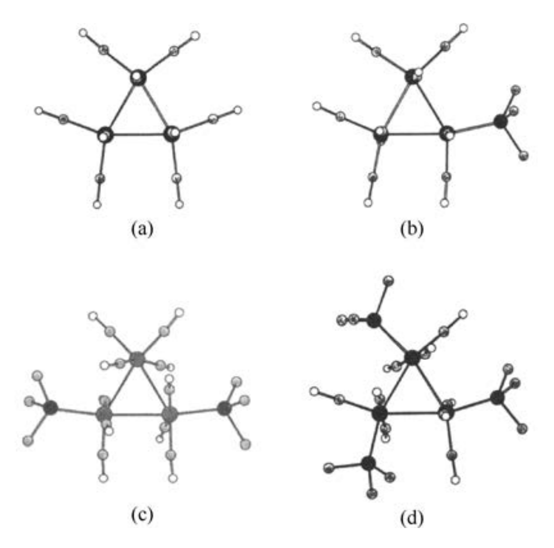



图 2.4　$Ru_3(CO)_{12}$（a）、$Ru_3(CO)_{11}(PPh_3)$（b）、$Ru_3(CO)_{10}(PPh_3)_2$（c）和 $Ru_3(CO)_9(PPh_3)_3$（d）的结构

在 $Ru_3(CO)_{12}$ 中有两种类型的 CO 配体，与 $Ru_3$ 三角形在同一平面的称为赤道平面 CO 配体，垂直于三角形的称为轴向 CO 配体。第一个膦配体取代的是赤道平面的 CO 配体，这是因为：其一，赤道平面空间拥挤程度较小，M—M—L 角度接近于 120°（cf. 90°对于轴向点）；其二，由于 CO 是一个好的 π 接受体，当反位是一个 CO 配体时，膦配体几乎无法接受 π 电子，因此膦配体优先占据金属-金属键的反式配位点。另外两个膦配体取代 CO 时也同样选择占据赤道平面位置，这表明多取代通常发生在不同金属中心。

多齿膦配体也是比较常见的一类配体，其中最常见的双齿膦配体是通过—$CH_2$—、—NR—、—$(CH_2)_n$—、—$C_6H_4$—、—CH═CH—、—C≡C—和—$(C_5H_4)Fe(C_5H_4)$—连接的。这些多齿膦配体可以采取不同的成键模式，但是连接单元的几何结构将会强烈影响它们的成键方式。当骨架具有流动性时，羰基簇的电子需求也能够影响配位模式。双齿膦配体可以螯合一个金属原子，或者桥式连接金属-金属键，还有可能形成一个分子内连接单元。例如，$Ph_2PCH$ ═ $CHPPh_2$ 优先与金属形成五元螯合环[图 2.5（a）]，而 $Ph_2PCH_2PPh_2$ 优先与一个金属-金属键通过桥连配位而形成没有张力的五元环[图 2.5（b）]。但是，$Ph_2P(C_6H_4)PPh_2$ 的立体化学和刚性意味着不可能对于同一个原子簇形成两个键，因此它会和两个不同的原子簇配位[图 2.5（c）]。$H_4Ru_4(CO)_{10}(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)$配合物已知有两个异构体，一个是螯合配位，另一个是桥式配位。

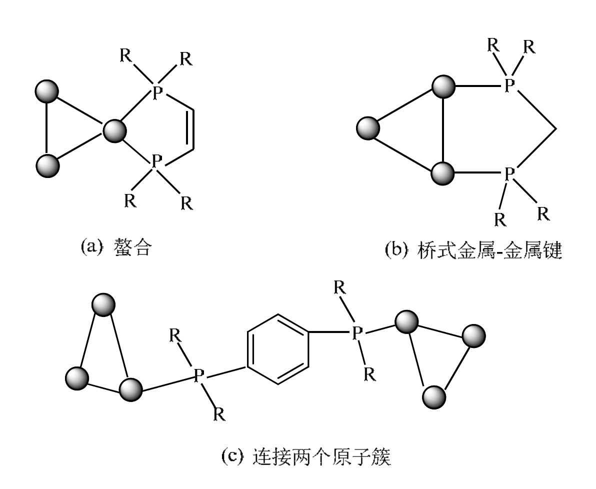



图 2.5　双齿膦配体的配位模式

膦配体的一个 R 基团失去后，会形成磷原子桥连一个金属-金属键的膦桥键（μ-$PR_2$），再失去一个 R 基团则会形成面帽式亚膦基（phosphinidene）配体 PR。失去所有的基团将会得到一个处于空隙位置的单个 P 原子。图 2.6 中

$Ru_4(\mu\text{-}H)_4(\mu_4\text{-}PPh)(\mu_2\text{-}PPh_2)_2(PPh_3)(CO)_7$ 即含有 3 种不同膦配体。

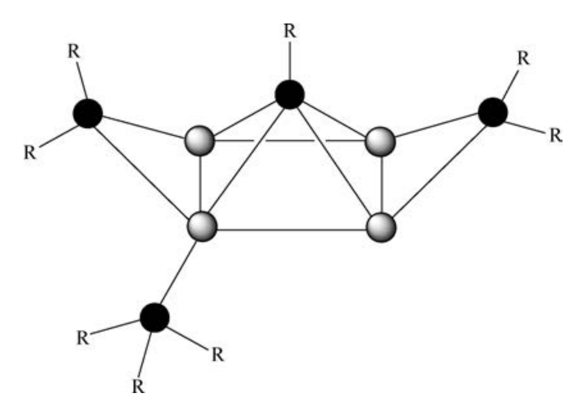



图 2.6　$Ru_4(\mu\text{-}H)_4(\mu_4\text{-}PPh)(\mu_2\text{-}PPh_2)_2(PPh_3)(CO)_7$ 的结构

从含有 $PRH_2$ 的羰基化合物中解离一个 CO，将会诱导形成一个氢桥键和一个膦桥基。同样地，原子簇上失去两个 CO 配体，则能够形成两个氢桥键和一个面帽式亚膦基（图 2.7）

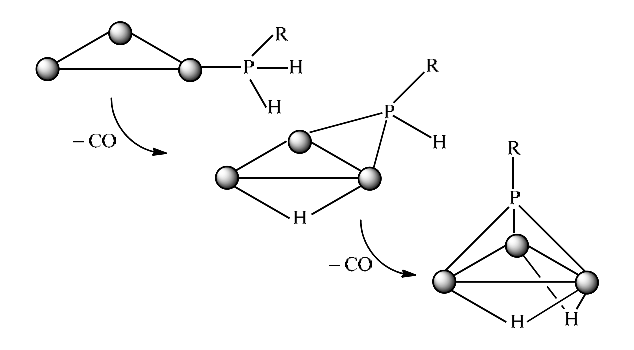



图 2.7　逐步转化一级膦到膦桥基（μ-PRH）和亚膦基（$\mu_3$-PR）

与磷同族的含氮化合物是一个配位能力较差的配体，原因在于它们没有合适能量的轨道来接受金属反馈的电子，因此只能作为一个给电子配体。

### 2.1.4　主族元素间隙化合物配体

多面体原子簇含有一些空腔，这些空腔的大小和形状取决于金属核的几何结构和原子间距。当主族原子完全占据金属的空腔时，这些主族原子称为间隙原子。而当金属空腔部分封装主族原子时，则称为半间隙原子，它会在某些条件下充分

暴露去发生反应。间隙原子和半间隙原子的例子见图 2.8。

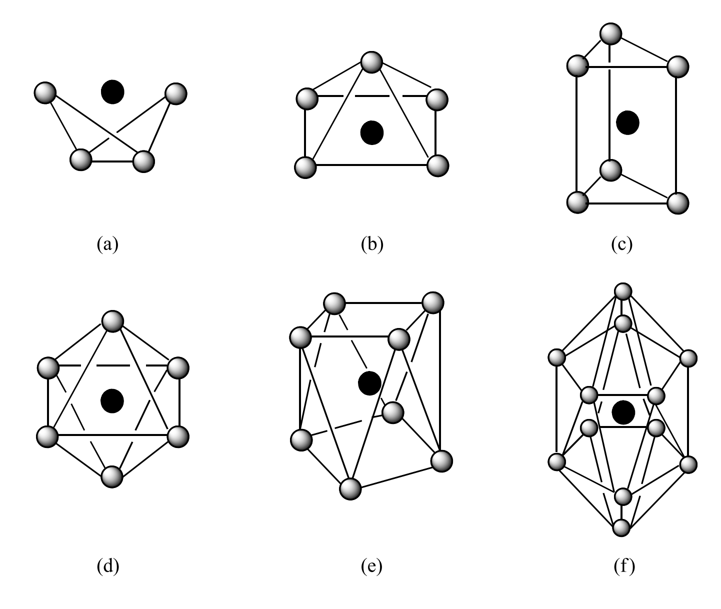
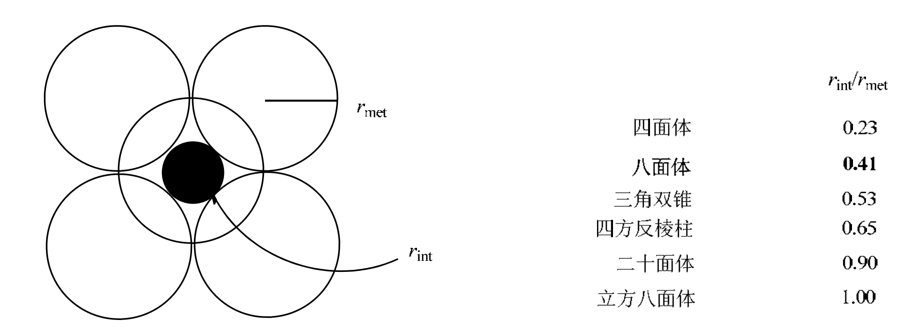



图 2.8　半间隙[（a）～（c）]和间隙[（d）～（f）]原子

理论上讲，空腔的几何构型决定了能够被封装原子的大小。图 2.9 展示了一些常见原子簇的几何构型的空腔。金属骨架和间隙原子足够软时才能使间隙原子刚刚小于骨架原子从而进入间隙骨架中。而 B、C、N 原子在这方面则比较灵活。以八面体空腔为例，理论上原子半径比 $r_{int}/r_{met}$≤0.414 时，间隙原子才能够进入金属骨架。实际上 B、C、N 原子半径比 $r_{int}/r_{met}$ 大约为 0.6，但是这些原子也能在八面体中形成间隙化合物。




|  | $r_{int}/r_{met}$ |
|---|---|
| 四面体 | 0.23 |
| **八面体** | **0.41** |
| 三角双锥 | 0.53 |
| 四方反棱柱 | 0.65 |
| 二十面体 | 0.90 |
| 立方八面体 | 1.00 |

图 2.9　原子簇间隙空腔

第二周期 p 区原子太大而不能填充到八面体或者更小的空腔，第三周期元素

只能占据四方反棱柱或大一些的簇，更大的主族原子只能进入二十面体的空腔，如$[Ni_{12}Sn(CO)_{22}]$中的 Sn 原子。与此同时，原子簇含有 12 个或更多表面原子才能完全封装过渡金属原子，$[Rh_{12}Pt(CO)_{24}]^{4-}$就是其中的一个典型例子（图 2.10）。

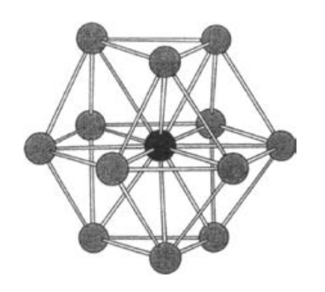
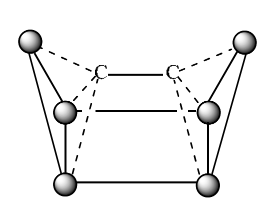
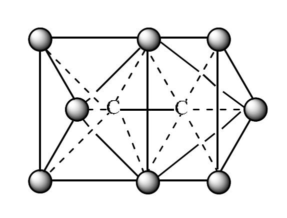


图 2.10　$[Rh_{12}Pt(CO)_{24}]^{4-}$的结构

也有一些比较大的原子簇封装不止 1 个间隙原子的情况，例如，图 2.11 是封装 $C_2$ 单元的几种原子簇。



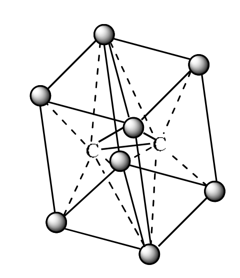




图 2.11　一些包含 2 个间隙碳单元的原子簇

### 2.1.5　氢化物配体

氢原子在簇化学中也是一个常见的配体，它能够以不同的方式和羰基化合物配位。氢化物配体能够以末端（H），桥式（μ-H，最常见形式）和面帽式（$\mu_3$-H）配位，这三种配位模式见图 2.12。在长周期同一族元素中，随着原子序数的递增，过渡金属氢化物的稳定性递增，而元素周期表右上角的过渡金属氢化物最不稳定。在过渡金属氢化物中，每个氢都作为单齿配体占据金属的一个配位点，并且通过 M—H—M 两电子三中心桥连在两个金属上。

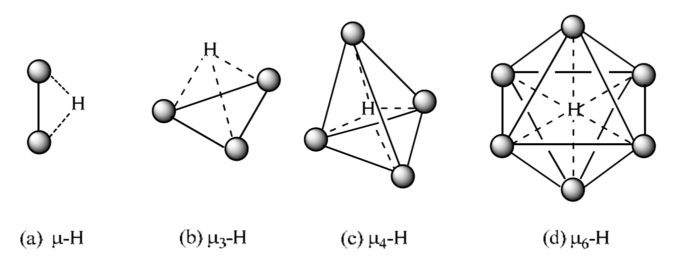



图 2.12　一些氢化物配位模式

M—H 键在末端连接氢配体通常被认为是定域的两中心/两电子形式，而桥式氢配位是三中心/两电子形式，氢桥 M—M 键稍有变长。基于此，可以利用 X 射线表征定位氢配体的位置。现代中子衍射法证明，金属-氢键的长度为 0.15～0.17nm，基本等于共价半径之和。

$[AuPR_3]^+$和$[H]^+$是等瓣相似的碎片，在很多情况下也可以作为一个桥氢配体看待。例如，图 2.13 所示的两个混合金属中心原子簇$(\mu\text{-}H)_3NiOs_3(CO)_9(\eta\text{-}C_5H_5)$和$(\mu\text{-}H)_2NiOs_3(CO)_9(\eta\text{-}C_5H_5)(\mu\text{-}AuPPh_3)$就具有相类似的结构。

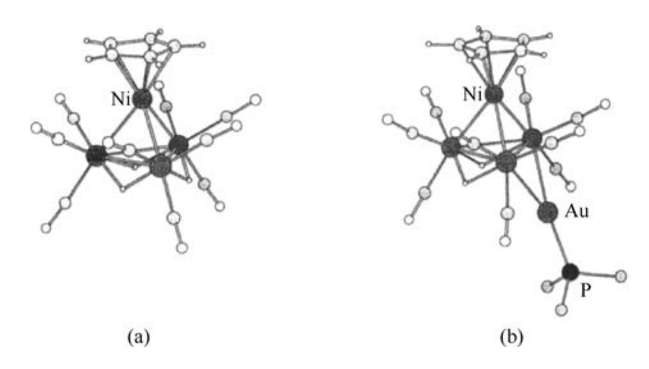



图 2.13 $(\mu\text{-}H)_3NiOs_3(CO)_9(\eta\text{-}C_5H_5)$（a）和$(\mu\text{-}H)_2NiOs_3(CO)_9(\eta\text{-}C_5H_5)(\mu\text{-}AuPPh_3)$（b）的结构

核磁共振谱和红外光谱是过渡金属氢化物表征的常用手段。典型的 M—H 键相对于内标四甲基硅烷（TMS）显示高场化学位移，$\delta$ 为–7～–24ppm，有时也可以达到–50ppm。对于某些特定配合物中的 M—H 键也可能显示低场化学位移，例如，$HCo(dmg)_2P^tBu$ [dmg = bis (dimethylglyoximato)，丁二酮肟的 $\delta$ 值为 4ppm。但是有些桥氢化物的核磁共振信号很弱、很宽，有时很难找到。过渡金属氢化物的伸缩振动吸收光谱通常位于 2500～1900cm$^{-1}$ 波数范围内。其中末端 $\nu_{M-H}$ 对反位效应特别敏感，当反位有强 π 键配体时会导致 $\nu_{M-H}$ 吸收峰强度减弱，也就是会削弱 M—H 键，M—H—M 桥键的红外吸收峰位置则会向低波数移动，有时甚至可以降至 1000cm$^{-1}$，但是往往难以观察到。此外，还有一些不易归属的变形的 M—H 键振动频率，其波数可低至 950～700cm$^{-1}$。

## 2.1.6 不饱和有机配体

1. 烯烃和炔烃配体

在羰基原子簇中烯烃的成键形式比较复杂，会出现一系列的成键模式。Dewar-Chatt-Duncanso（DCD）模型是解释烯烃和过渡金属配位时被广泛接受的一个模型。按照 DCD 模型，烯烃与金属之间的键合包括两种形式（图 2.14）。配体

烯烃充满电子的 π 轨道与金属空的 d 轨道相交形成 σ 键；另外金属 d 电子向烯烃反键轨道反馈，烯烃空的 $\pi^*$反键轨道与充满电子的金属 d 轨道相交形成 π 键。由此可见，金属同烯烃的键合方式与金属同 CO 的键合方式非常相似。不过由于烯烃是以侧面与金属相连，而 CO 是以末端与金属相连，因此 π 反键对于前者是单一的，而后者由于两个正交的 $\pi^*$轨道可与金属 d 轨道相交盖，因此 π 反键是双重的。这也是羰基金属的 π 反键强于烯烃金属 π 反键的主要原因。

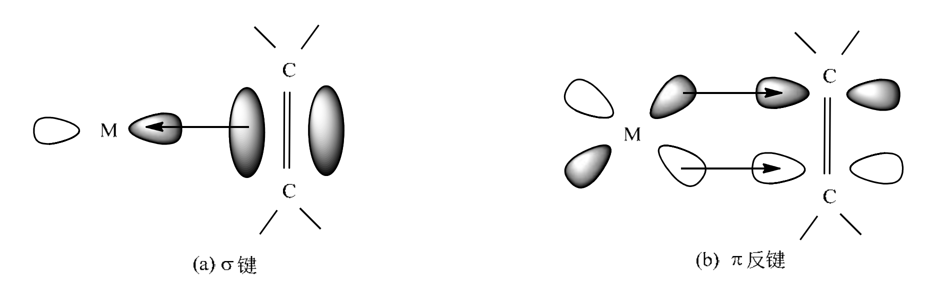



图 2.14　金属与烯烃成键的两部分

烯烃与金属之间的 σ 授予键与 π 反键协同作用的结果是烯烃的双键变长，烯烃的 R 基则会弯曲远离金属。在极端情况下，当烯烃连有一个强吸电子基团（如 $CF_3$）时，成键可以认为涉及两中心/两电子的 M—C 键和一个 C—C 单键，这种代表性分子被称为金属环丙烷。

炔烃和过渡金属形成配合物的方式与烯烃有很多相似之处。由于炔烃的两个 π 键可以同时和不同的金属中心相互作用，所以炔烃和原子簇的配位方式较为多样。图 2.15 列出了炔烃四种常见的配位模式。炔烃既可以作为二电子给予体又可以作为四电子给予体。由于金属把电子反馈到配体的 $\pi^*$反键轨道，炔烃的几何构型受到严重扭曲。炔烃的 C—C 键被弱化，取代基弯曲远离金属中心。炔烃的质子通常是酸性的，它能和原子簇反应形成氢化物。这类氢化物的成键方式都比较复杂，通常包含 σ 键和 π 键。

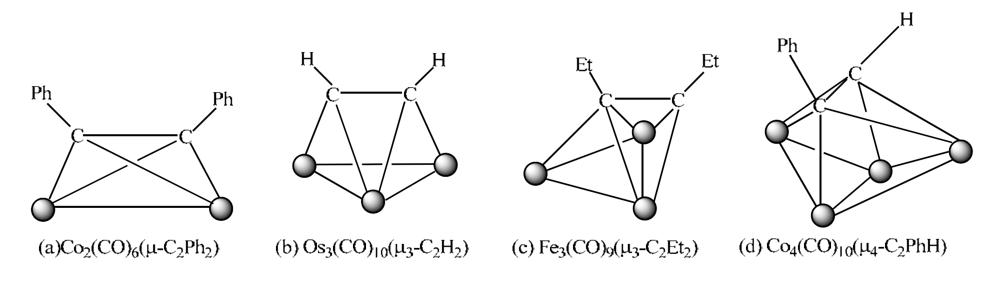



图 2.15　炔烃成键模式

2. 不饱和环配体

双烯和多烯同过渡金属键合的方式与单烯类似。环戊二烯是最常见的双烯配体，它能提供 5 个电子，在 $\eta^5$ 配位方式中所有碳原子的 π 键和金属中心配位。同时，环戊二烯配体能够形成与电子预测不同的几何构型。例如，图 2.16 所示的 $Ni_6(\eta\text{-}C_5H_5)_6$ 和 $M_3(\mu_3\text{-}Co)_2(\eta\text{-}C_5Me_5)_3(M = Co$，$Rh)$的电子数和预测构型的电子数不同。当以 PSEPT 预测时，$Ni_6(\eta\text{-}C_5H_5)_6$ 为八面体，但是会多出 4 个电子，其原因在于这一化合物中原子簇的配体需求强于金属核需求。而 $M_3(\mu_3\text{-}Co)_2(\eta\text{-}C_5Me_5)_3$ 原子簇比预测的三角形要少 2 个电子，其原因在于大体积的 $\eta\text{-}C_5Me_5$ 使得其他配体在空间上不利于配位。

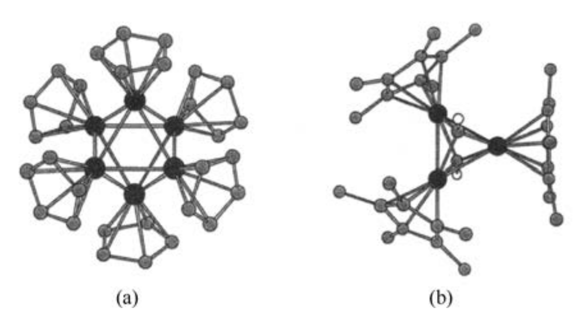



图 2.16　$Ni_6(\eta\text{-}C_5H_5)_6$（a）和 $Rh_3(\mu_3\text{-}Co)_2(\eta\text{-}C_5Me_5)_3$（b）的结构

金属原子簇通常有一系列的氧化还原价态，它们的氧化态很容易发生可逆变化。例如，图 2.17 中四面体 Fe 原子簇$[Fe_4(\mu_3\text{-}CO)_4(\eta\text{-}C_5H_5)_4]$有完整的 4 个氧化态（+2，+1，0 和−1）。

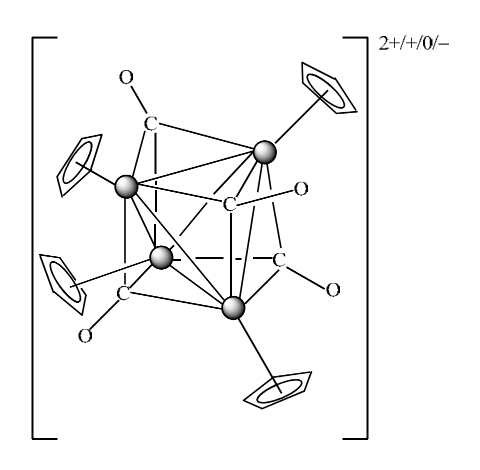



图 2.17　$Fe_4(\mu_3\text{-}CO)_4(\eta\text{-}C_5H_5)_4$ 的结构

其他环状的烯烃，如环己二烯、环庚三烯、环辛四烯等配位模式比较多，可以用一个、部分或所有的双键与金属原子的面上或顶点配位。图 2.18 中列出了环状多烯配位的 $Co_4(CO)_6(\mu_3\text{-}\eta\text{-}C_7H_7)(\eta^5\text{-}C_7H_9)$和 $Co_4(CO)_6(\mu_3\text{-}\eta\text{-}C_8H_8)(\eta^4\text{-}C_6H_8)$，这两个例子中聚烯配体分别贡献 7 + 5 = 12 个和 8 + 4 = 12 个电子，因此这两个四面体原子簇一共有 60 个价层电子。

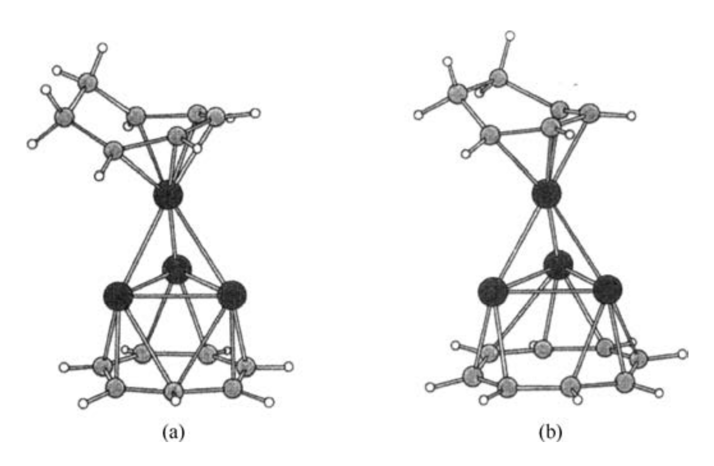



图 2.18　$Co_4(CO)_6(\mu_3\text{-}\eta\text{-}C_7H_7)(\eta^5\text{-}C_7H_9)$（a）和 $Co_4(CO)_6(\mu_3\text{-}\eta\text{-}C_8H_8)(\eta^4\text{-}C_6H_8)$（b）的结构

苯和其他芳烃一般都能提供 6 个电子给金属用于成键，具有两种配位方式。一种是单核化合物，通常是 $\eta^6$ 配位到金属中心，如 $Cr(CO)_3(\eta\text{-}C_6H_6)$；另一种是 $\mu_3$ 模式。如图 2.19 所示，$\mu_3$ 环对称地平躺在三个金属的面上而相互作用。苯环中比较短的双键在金属原子上方，而较长的单键在金属和金属的边上。因此，$\mu_3$ 结构模式和环己-1, 3, 5-三烯相似，氢原子弯曲远离环的平面。

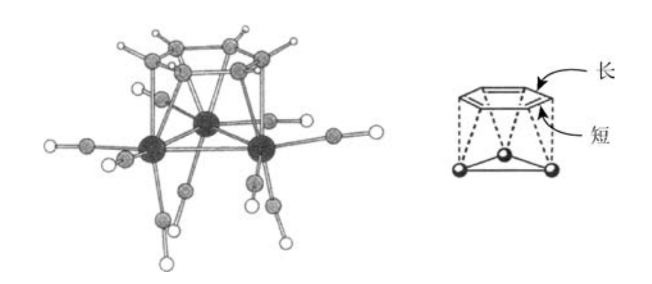



图 2.19　$Ru_3(CO)_9(\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^2:\eta^2\text{-}C_6H_6)$的结构和库仑苯环示意图

## 2.1.7　其他配体

相比于桥式配位的烷基二烯配体和面帽式配位的烷基炔烃配体，三烷基配体

在羰基化合物中比较少见。元素周期表中第ⅣA 族 Si、Ge 和 Sn 元素的配位模式和 C 相同，它们通常有三种模式：末端（$ER_3$，1e），桥式（μ-$ER_2$，2e）和面帽式（$\mu_3$-ER、$\mu_4$-ER 或 $\mu_5$-ER，3e）（图 2.20）。当第ⅣA 族原子单独配位时，可以认为是“半间隙”原子。因为相比于一个真正占据空腔的间隙原子，第ⅣA 族元素的 E—M 键比 M—M 键多，所以它对结构的贡献大一些。由于 Pb 原子形成的 E—M 键比较长，所以含 Pb 的羰基化合物通常会形成“开放式”结构。例如，在 $Pb[Co(CO)_4]_4$ 结构中就没有 Co—Co 键。

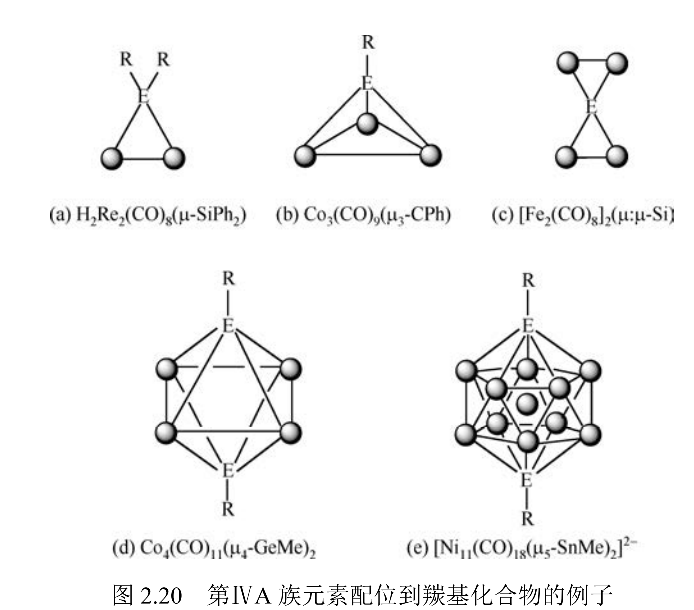



图 2.20　第ⅣA 族元素配位到羰基化合物的例子

在羰基金属化合物中，元素周期表中第ⅥA 族的元素（O、S、Se 和 Te）属于多样性的配体。它们有不同的配位模式，能够贡献 2～4 个电子，如图 2.21 所示。

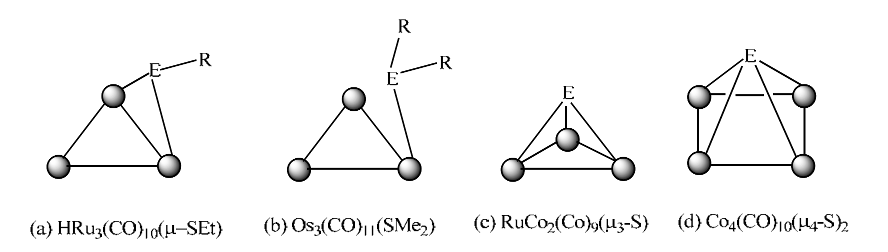



图 2.21　第ⅥA 族配体配位到原子簇的例子

第ⅥA 族配体与一个金属-金属键形成桥式配位（μ-ER）时对原子簇贡献 3 个电子[图 2.21（a）]，$ER_2$ 配体末端配位时则贡献 2 个电子[图 2.21（b）]，采取面

帽式配位时贡献 4 个电子[图 2.21（c）]。图 2.22 展示了在混合羰基金属化合物中，有两种不同配位模式的 3 个不同的硫族元素。

此外，卤素原子（F、Cl、Br、I）也是一类在羰基金属中常见的配体，当末端配位时提供 1 个电子，当与金属-金属键桥式配位时提供 3 个电子，而面帽式配位时则提供 5 个电子。

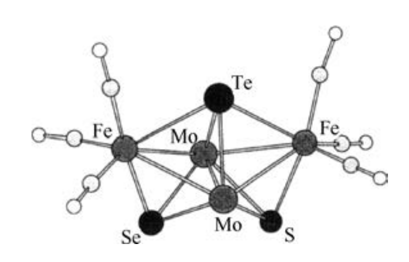



图 2.22　$Fe_2Mo_2(CO)_6(\eta\text{-}C_5H_5)_2(\mu_3\text{-}S)(\mu_3\text{-}Se)(\mu_4\text{-}Te)$的结构

## 2.2　羰基金属化合物的结构[1]

羰基金属化合物按照金属原子的数量多少可以分为单核、双核和多核羰基金属化合物。本节概括了不同结构类型的过渡金属羰基簇化合物。对于小一点的原子簇主要介绍羰基壳的结构，而对于大一点的原子簇则侧重于介绍金属原子的排列。

### 2.2.1　单核和双核化合物

单核羰基金属化合物一般都经由光谱法或 X 射线衍射等现代表征方法确定过结构。稳定的单核多羰基化合物多为挥发性固体或液体，过渡金属 Ni、Fe 和 Cr 的羰基化合物的结构如图 2.23 所示。其中 4、5 和 6 配位数的化合物分别为正四面体、三角双锥和八面体结构。

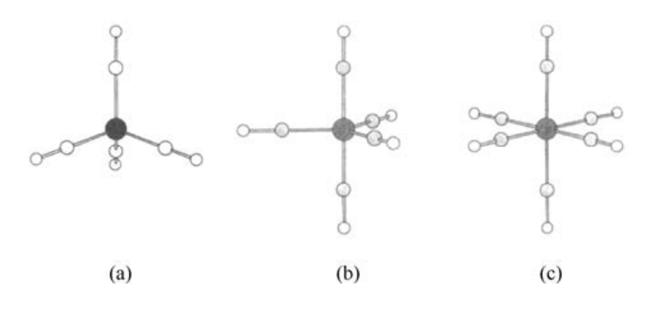



图 2.23　羰基均配物 $Ni(CO)_4$（a）、$Fe(CO)_5$（b）和 $Cr(CO)_6$（c）的结构

在正四面体和八面体结构中，羰基配体是等同的，而在 $Fe(CO)_5$ 的三角双锥结构中羰基配体有两种不同的配位环境，分别为两个轴向的羰基配体和三个赤道平面的羰基配体。$^{13}$C NMR 谱表征发现 $Fe(CO)_5$ 只显示出一个共振信号，这说明在室温条件下溶液中所有羰基配体都是等同的。因为 $^{13}$C NMR 谱 NMR 时间尺度上所有羰基配体的等价性是和 Berry 铁中心假旋转相吻合的，这种类型的配体运动称为立体化学非刚性行为、流变性或者羰基加扰性，并且广泛存在于羰基金属化合物中，这一过程的机理见图 2.24。

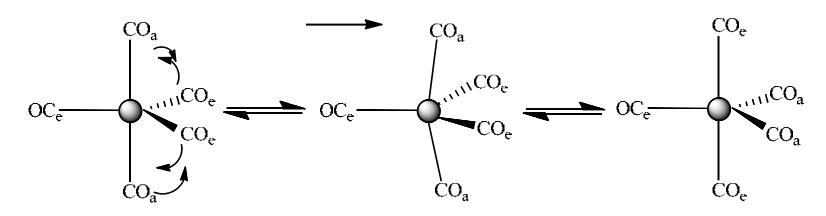



图 2.24　$Fe(CO)_5$ 的 Berry 铁中心假旋转

$CO_a$：轴向；$CO_e$：赤道平面

双核羰基化合物在羰基金属的发展史上有着重要的地位。1938 年，$Fe_2(CO)_9$ 结构的确定提供了第一例羰基化合物闭合金属原子（约 2.5Å），随后 $Mn_2(CO)_{10}$ 中没有桥式配位的配体打消了分子中存在金属-金属键的疑点。

图 2.25（a）中，第ⅦB 族金属的双核 $M_2(CO)_{10}$（M = Mn，Tc 和 Re）配合物在固态中采用交错构象，在溶液中每一个 $M(CO)_5$ 单元的金属-金属单键可以旋转。$Fe_2(CO)_9$ 是唯一一个第ⅧB 族金属中稳定的双核化合物，其结构见图 2.25（b）。9 个 CO 中的 3 个处于边桥基位置，另外 6 个处于端基位置。每 1 个 Fe 原子上配有 3 个末端配位的羰基配体，Fe—Fe 金属键被 3 个羰基配体桥式配位。$Co_2(CO)_8$ 的结构[图 2.25（c）]有点不规则，室温下溶液中观察到的一种可能结构是 8 个 CO 中的 4 个处于边桥基位置，另外 4 个处于端基位置；而在固态中，则是 2 个 CO 处于边桥基位置，6 个 CO 处于端基位置。

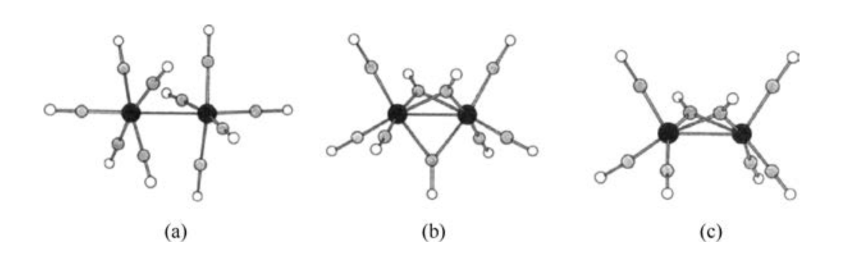



图 2.25　$Mn_2(CO)_{10}$（a）、$Fe_2(CO)_9$（b）和 $Co_2(CO)_8$（c）的结构

含偶数个 d 电子的金属能形成稳定的中性的单核羰基化合物，含奇数个 d 电子的金属一般形成中性的双核羰基化合物。

### 2.2.2　三核和四核原子簇

单一金属的三核 $M_3(CO)_{12}$ 簇合物和混合金属三核化合物 $M_2M'(CO)_{12}$（M，M′ = Fe，Ru 和 Os）结构的确定吸引了化学家广泛的研究兴趣，但是包含三个不同第Ⅷ族金属的簇合物 $FeRuOs(CO)_{12}$ 还没有分离得到。所有的三金属核羰基化合物都是三角形的，羰基配体的排列却不同。

如图 2.26 所示，$Fe_3(CO)_{12}$ 显示了与 $Ru_3(CO)_{12}$ 和 $Os_3(CO)_{12}$ 不同的结构，后两种物质所有的羰基都采取末端的配位方式，即每个金属原子连有 4 个羰基配体。固态 $Fe_3(CO)_{12}$ 的结构包含两个桥式羰基配体，而且很难预测桥式配位的位置。Fe 原子簇与 Ru 和 Os 原子簇的羰基分布不同的原因通常认为 Fe—Fe 键比较短，更容易与羰基配体采取桥式配位，而 Ru—Ru 和 Os—Os 键比较长，难以采取桥式配位。但是，在许多 Ru 和 Os 羰基簇化合物的例子中，也有桥式配位的羰基配体。另外，$Fe_3(CO)_{12}$ 的桥式配位是不对称的，但是桥式羰基配体随着温度降低会变得更加对称和规则。需要指出的是，在室温下，溶液中的 $Fe_3(CO)_{12}$ 的 $^{13}C$ NMR 谱只显示一个共振信号，因此 $Fe_3(CO)_{12}$ 中所有羰基配体都是等价的。

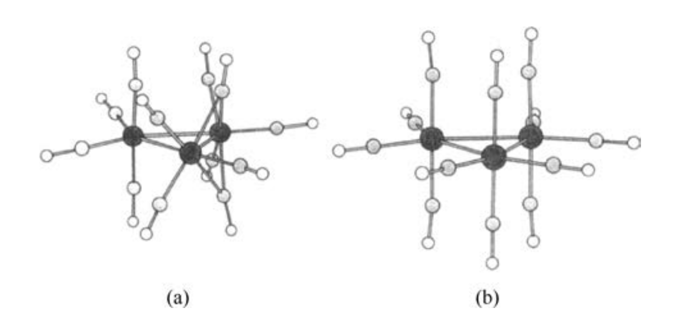



图 2.26　$Fe_3(CO)_{12}$（a）与 $Ru_3(CO)_{12}$（b）结构的比较

钴、铑、铱都能生成四核羰基配合物 $M_4(CO)_{12}$（M = Co，Rh，Ir），且 $M_4(CO)_{12}$ 配合物都是正四面体结构，每个金属原子价电子层都遵守 18 电子规则（图 2.27）。然而，与 $Co_4(CO)_{12}$ 和 $Rh_4(CO)_{12}$ 相比，$Ir_4(CO)_{12}$ 的 CO 排列方式又不尽相同。在钴和铑的配合物中 9 个 CO 处于末端位置，3 个 CO 处于面桥基位置。而在铱的配合物中 12 个 CO 全部处于末端位置。这是金属羰基化合物在同一族中的通性，较重金属比较轻金属具有较少的桥基配位。

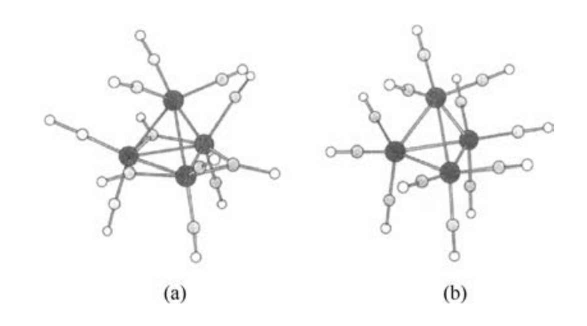



图 2.27　$Co_4(CO)_{12}$（a）与 $Ir_4(CO)_{12}$（b）的结构比较

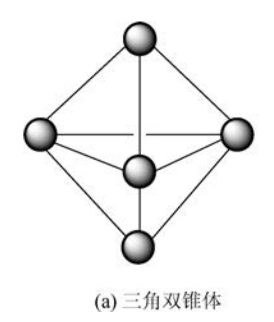
羰基金属化合物可能结构的数量会随着金属原子的增加而增加。对于三核原子簇，除了三角形金属核外，打断任意一个金属-金属键都会导致金属原子的一个线形或弯曲排列。对于四核金属可能存在好几种结构，如四面体、蝴蝶形、平面四方形、蜘蛛网形等，其中蝴蝶形是最常见的结构类型。

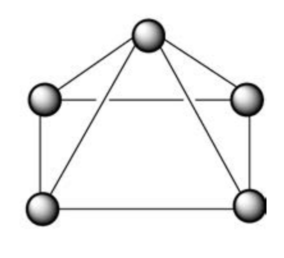
低聚集态（单核、双核）的金属羰基化合物一般满足 18 电子规则，而多金属中心的金属羰基化合物不再满足 18 电子规则，而是满足韦德规则。

## 2.2.3　五核和六核羰基金属

五个或者多于五个金属原子组成的金属簇通常被认为是高核密堆积簇合物，并且不再遵守 18 电子规则或者有效原子序数规则。在这种情况下，金属-金属键往往偏离两中心/两电子之间的键。然而，现如今比五核或者六核大得多的簇合物数目众多，因此高核密堆积簇合物这个术语已经很少被用于形容五核或者六核簇合物，而是更多地被用来描述原子数大于 20 的簇合物。

根据前述的 PSEPT，五核簇合物的两个主要几何构型分别是闭合的三角双锥体和巢式结构的四角锥体。而对于六核簇合物，最常见的几何构型则是八面体结构和三棱柱结构。前者是一个典型的闭合型结构，而后者是电子精准且遵循有效原子序数规则。图 2.28 中显示了以上四种常见的结构类型。


(a) 三角双锥体


(b) 四角锥体

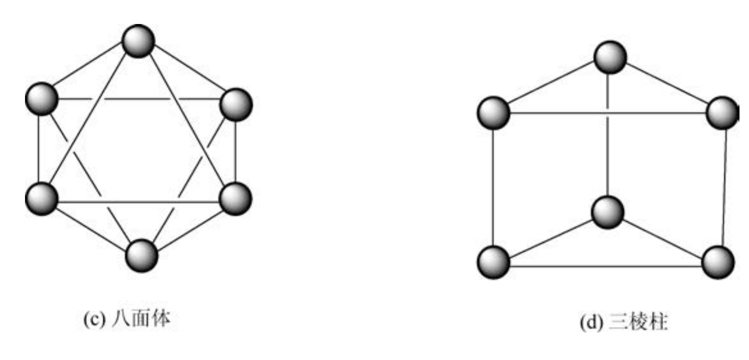



图 2.28　常见的五核和六核簇合物多面体结构

图 2.29 显示了八面体 $Rh_6(CO)_{16}$ 配合物的结构，它是最早具有 X 射线晶体结构的高核密堆积簇合物之一。X 射线晶体结构显示，八面体的每个面上覆盖着四个羰基配体，其中羰基独特的面-桥配位模式是该结构的一个重要特征，其余的 12 个羰基都处在端位，每个金属原子与两个羰基成键。

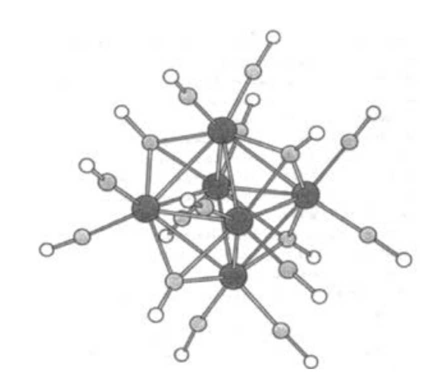


图 2.29　$Rh_6(CO)_{16}$ 的结构

六锇十八羰基双阴离子$[Os_6(CO)_{18}]^{2-}$很容易发生氧化反应生成一个中性的 $Os_6(CO)_{18}$ 簇合物。而该中性簇合物中金属原子的几何构型不同于图 2.30 中显示的经典双核簇合物，它应该是一个带帽的三角锥体或者双帽的四面体结构。从美学的角度来看，三个四面体单元排成一列的双帽结构更为人们所接受。

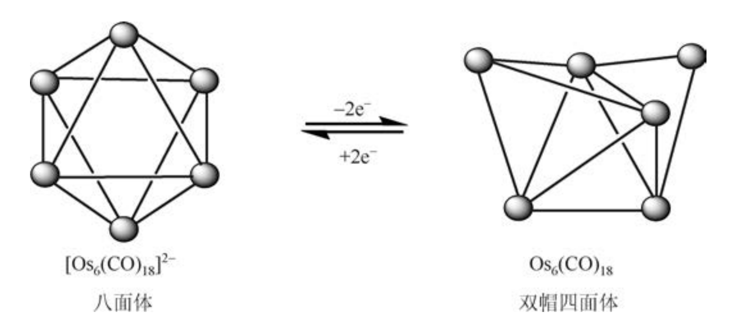



图 2.30　八面体$[Os_6(CO)_{18}]^{2-}$和双帽四面体 $Os_6(CO)_{18}$ 的相互转化

理论上讲，因为五核和六核（或更大）的簇合物中金属之间具有足够大的空腔，因此完全可以容纳间隙原子。此外，间隙原子还可以存在位于翼尖金属原子

之间的四核蝴蝶形原子簇中，但是此时这些原子是暴露的，经常会发生化学反应。三角双锥体形成的腔体太小，不能容纳一个间隙原子，而四角椎体、八面体和三棱柱都有足够大的空间，因而可以容纳一个小的主族原子。由于八面体簇合物的内腔半径一般是该配合物表面金属原子半径的 0.414 倍，因此仅有小的主族原子（如 H、C 和 N）可以被容纳。与八面体簇合物相比，三棱柱簇合物由于存在四角形的面，所以它的内腔稍微大些，是金属原子半径的 0.528 倍，因此它可以容纳第一列和第二列的主族间隙原子。除此之外，由于更高核密堆积簇合物具有大得多的内腔尺寸，完全可以封装过渡金属原子，并且某些簇合物还可以包含不止一个间隙原子。

### 2.2.4　盖帽结构多面体

虽然尺寸越来越大的各种过渡金属簇合物不断被报道，但是金属骨架并不会趋向于形成越来越大的盖帽结构多面体。相反，一些小的多面体如四面体或者八面体类型的簇合物趋向于形成盖帽结构。一个中心团簇多面体的面逐渐被覆盖，最终会形成一些非常大的簇合物。例如，八面体簇合物$[Os_6(CO)_{18}]^{2-}$的一个面被覆盖就会形成一个含七个锇的簇合物$[Os_7(CO)_{20}]^{2-}$，它的结构可以用前面讲到的盖帽原理来解释。如果继续覆盖一个面就会形成一个八核的簇合物$[Os_8(CO)_{22}]^{2-}$。接着，覆盖$[Os_8(CO)_{22}]^{2-}$的一个面，将会得到九核簇合物$[Os_9(CO)_{24}]^{2-}$，继续覆盖$[Os_9(CO)_{24}]^{2-}$的一个三角面则会得到十核簇合物$[Os_{10}C(CO)_{24}]^{2-}$。与其他的簇合物不同，十核簇合物$[Os_{10}C(CO)_{24}]^{2-}$在八面体内腔的中心包含一个间隙碳原子。图 2.31 显示了上述一系列簇合物的结构。

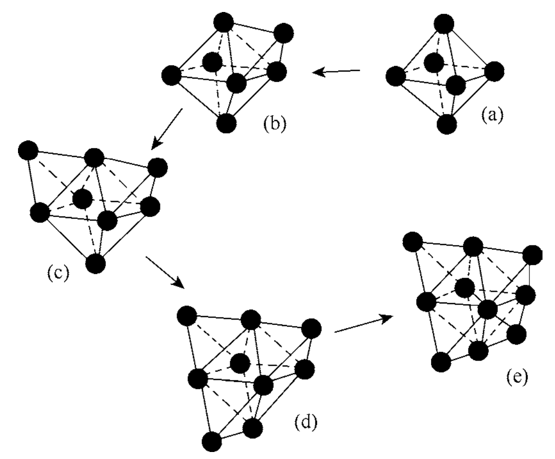



图 2.31　$[Os_6(CO)_{18}]^{2-}$（a）、$[Os_7(CO)_{20}]^{2-}$（b）、$[Os_8(CO)_{22}]^{2-}$（c）、$[Os_9(CO)_{24}]^{2-}$（d）和$[Os_{10}C(CO)_{24}]^{2-}$（e）的结构

十核簇合物$[Os_{10}C(CO)_{24}]^{2-}$也可以被看作是一个大的三角锥体结构，就像图 2.32 所示的三角锥体生长序列的一部分。四面体簇合物$[Os_4(CO)_{13}]^{2-}$是这个生长序列的第一个成员，引入 6 个锇原子就会得到十锇簇合物$[Os_{10}C(CO)_{24}]^{2-}$。通过在十锇簇合物$[Os_{10}C(CO)_{24}]^{2-}$中增加十锇原子层就形成了 20 个金属原子簇合物$[Os_{20}(CO)_{40}]^{2-}$。这三个簇合物都遵循一个立方体密堆积排列生长序列，金属原子按 1∶3∶6∶10 顺序排列成层。按照这个规律，下一层的锇原子数为 15，形成的簇合物将包含 35 个金属锇原子。尽管簇合物$[Os_4(CO)_{13}]^{2-}$、$[Os_{10}C(CO)_{24}]^{2-}$和$[Os_{20}(CO)_{40}]^{2-}$可以被看作是立方密堆积晶格的一部分，但是金属锇真实的结构并非立方密堆积排列。

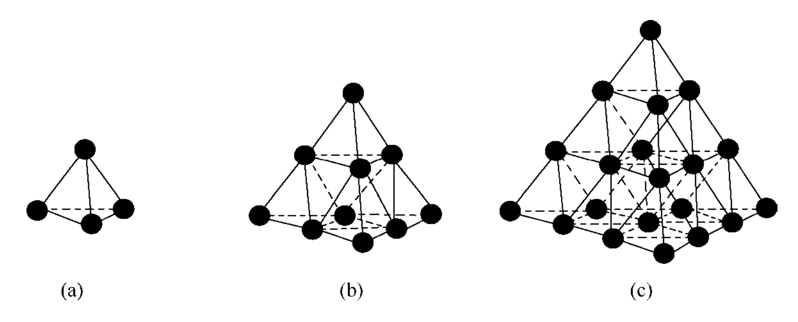



图 2.32　$[Os_4(CO)_{13}]^{2-}$（a）、$[Os_{10}C(CO)_{24}]^{2-}$（b）和$[Os_{20}(CO)_{40}]^{2-}$（c）的结构

金属原子还有可能部分覆盖非三角形簇面，如矩形和蝴蝶形。例如，在$[Rh_9P(CO)_{21}]^{2-}$和$[Rh_{10}S(CO)_{22}]^{2-}$两个簇合物中，它们的矩形面被金属铑覆盖。这两个金属簇合物包含两个矩形的面，是由一个正方形的八铑反棱镜结构衍生而来的。在$[Rh_9P(CO)_{21}]^{2-}$簇合物中，一个矩形面被金属铑覆盖。在$[Rh_{10}S(CO)_{22}]^{2-}$中，两个矩形面都被金属铑覆盖。图 2.33 显示了这两个簇合物的结构。

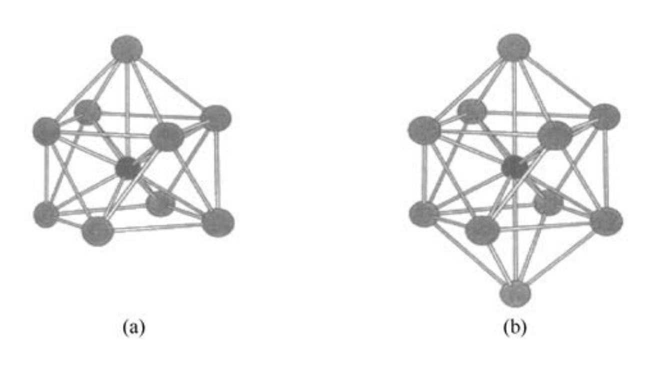



图 2.33　$[Rh_9P(CO)_{21}]^{2-}$（a）和$[Rh_{10}S(CO)_{22}]^{2-}$（b）的结构

## 2.2.5　耦合与浓缩的多面体骨架

在前面的章节中，金属簇片段逐渐覆盖一个簇合物多面体来形成一个更大的多面体簇合物已经被阐述。此外，实际的簇合物也有可能通过共用一个顶点、一条边或一个面形成较大的多面体。

例如，图 2.34（a）显示的$[Rh_{12}(CO)_{30}]^{2-}$簇合物是由两个八面体的 $Rh_6$ 单元通过一个 Rh—Rh 单键组成的。而连接这两个八面体的纽带是两个 CO 配体。剩下的 CO 配体分布与 $Rh_6(CO)_{16}$ 中配体的分布并无不同，其中有 4 个面帽式 CO 配体在簇合物的交变面上，每个金属 Rh 原子上连接两个端位 CO 配体。$[Rh_{12}(CO)_{30}]^{2-}$簇合物可以通过还原 $Rh_4(CO)_{12}$ 得到。它的反应机理可能是先形成八面体 $Rh_6$ 单元，然后两个八面体 $Rh_6$ 单元结合形成$[Rh_{12}(CO)_{30}]^{2-}$簇合物。基于此，通过 $Ir_4(CO)_{12}$ 的还原合成了八核簇合物$[Ir_8(CO)_{22}]^{2-}$[图 2.34（b）]，这应该是两个 $Ir_4$ 单元耦合的结果。

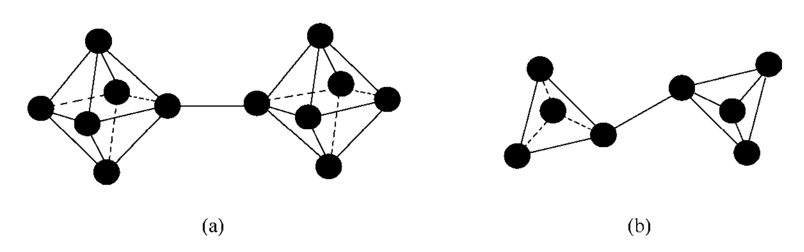



图 2.34　$[Rh_{12}(CO)_{30}]^{2-}$（a）和$[Ir_8(CO)_{22}]^{2-}$（b）的结构

通式为$[M_3(CO)_6]_n^{2-}$(M = Ni, $n$ = 2和3; M = Pt, $n$ = 2、3、4 和 5 的金属镍和铂簇合物都可以看作是三角密堆积结构。在该结构中，$M_3$ 三角单元通过它们的面进行耦合。图 2.35 显示了$[Pt_{15}(CO)_{30}]^{2-}$簇合物的结构。在重叠式构象中，三角形态趋向于叠加在一起，形成轻微扭曲的三角棱镜。三角形单元内的金属-金属键比层间的金属-金属键短得多。变温 $^{195}$Pt 核磁共振谱分析表明，三角形单元之间存在相对旋转，因此在三角棱柱结构和三角反棱柱结构之间有一个快速的交换。类似的镍簇合物的固态结构与铂化合物不同。如图 2.35 所示，$[Ni_6(CO)_{12}]^{2-}$簇合物的结构是扭曲的，两个三角形单元形成了一个三角反棱柱结构。而$[Ni_9(CO)_{18}]^{2-}$是一个三层的簇合物，中心的三角单元与 $Ni_3$ 单元其中的一个 Ni 构成了一个三角棱柱多面体，与其余的两个 Ni 形成了一个三角反棱柱多面体。

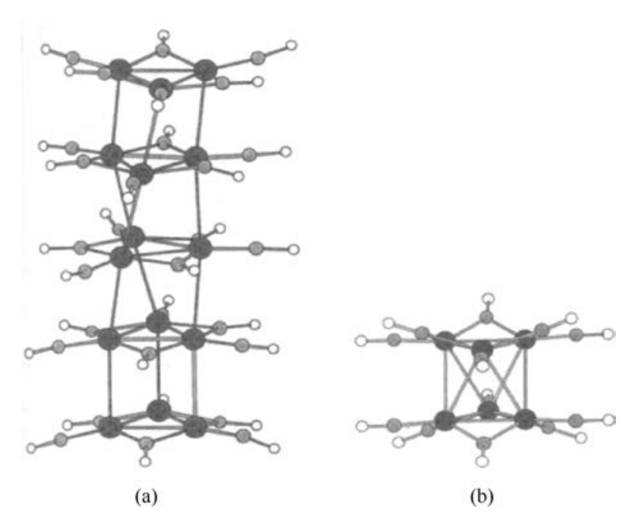



图 2.35　$[Pt_{15}(CO)_{30}]^{2-}$（a）和$[Ni_6(CO)_{12}]^{2-}$（b）的结构

一些特定的簇合物也可以看作是多个多面体浓缩构成的。这些多面体中的两个或更多个多面体并不是由金属-金属键相连接，而是由共享的原子连接。例如，七锇簇合物$[Os_7(CO)_{20}]^{2-}$可以被认为是由一个八面体和一个四面体缩合而形成的一个具有带帽结构的八面体。不同于耦合的簇合物，浓缩的簇合物不能从物理上分解为更加简单的基元，因为连接各个多面体的原子彼此共用。例如，图 2.36 中显示的十核簇合物$[Ru_{10}C_2(CO)_{24}]^{2-}$的骨架可以看作是共用两个边的八面体。当在高温下与二苯乙炔长时间反应时，$[Ru_{10}C_2(CO)_{24}]^{2-}$簇合物的金属核会发生转变，在两个相邻八面体顶点上的 Ru 原子之间形成一个额外的键，从而形成$[Ru_{10}C_2(CO)_{22}(\mu\text{-}C_2Ph_2)]^{2-}$簇合物，其中二苯乙炔配体以桥式方式连接在这条新形成的边上。因此，这个新的簇合物可看作是两个八面体和一个四面体缩合而成。

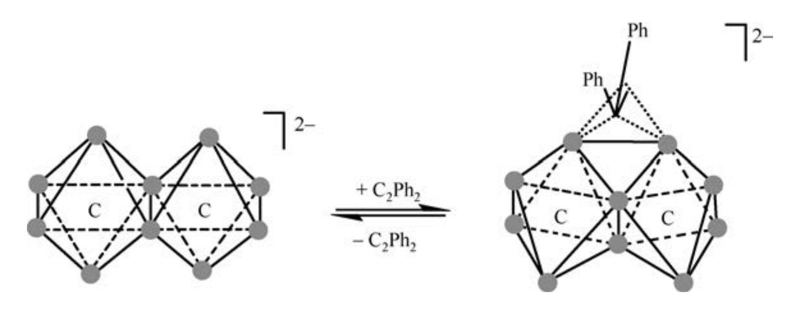



图 2.36　$[Ru_{10}C_2(CO)_{24}]^{2-}$与二苯乙炔反应生成$[Ru_{10}C_2(CO)_{22}(\mu\text{-}C_2Ph_2)]^{2-}$

由两个八面体簇单元共用一个三金属面构成的簇合物的例子是$[Ir_9(CO)_{19}]^{3-}$，其结构如图 2.37 所示。

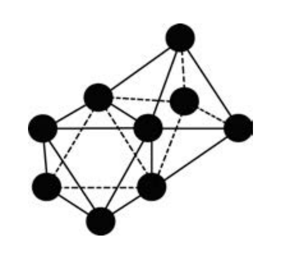


图 2.37　$[Ir_9(CO)_{19}]^{3-}$的结构

## 2.2.6　开放与面形团簇

当开放型团簇包含多于四个金属原子时，它们趋向于遵守有效原子序数规则。图 2.38 显示，理论上从一个闭合型的三角双锥体结构发展为一个筏形团簇及“蝴蝶结”团簇是可能的。两个给电子配体的增加是引起上述结构转变的驱动力，首先它们使得金属-金属边逐步断裂，最终引起结构的转变。$Os_6(CO)_{20}(NCMe)_2$簇合物是典型的筏形团簇的例子，它是通过$Os_3(CO)_{10}(NCMe)_2$的热解分离得到的。由于$Os_3(CO)_{10}(NCMe)_2$也是制备高核闭合型团簇的一个重要前体，因此这些筏形团簇可能是合成更大尺寸的、闭合型团簇的中间体。

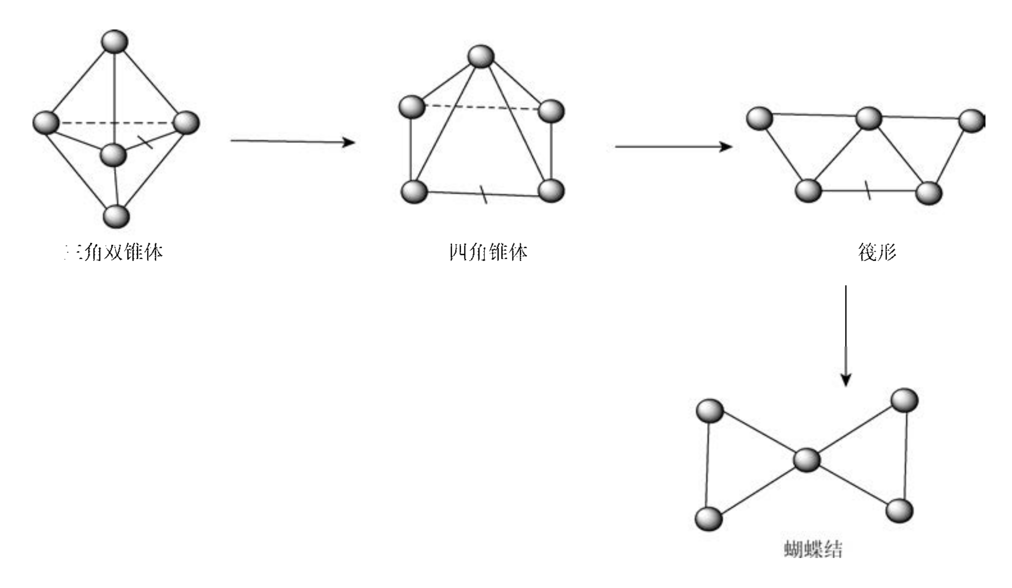



图 2.38　从闭合型三角双锥体结构到筏形和蝴蝶结簇状结构的可能转变

## 2.2.7　大尺寸团簇

随着团簇尺寸的增大，它们的性质变得越来越像金属，开始展现出与小金属颗粒相似的物理性质。详细的分析研究揭示，大尺寸团簇的金属原子结构与一个金属晶格是类似的，因此它们可以被看作是块体金属的一部分。例如，团簇化合物$[Os_4(CO)_{13}]^{2-}$、$[Os_{10}C(CO)_{24}]^{2-}$和$[Os_{20}(CO)_{40}]^{2-}$就可以被看作是立方密

排晶格的一部分。许多大尺寸团簇很难归类到目前为止描述的任何结构类型中。最好的方法就是把大尺寸团簇分解为由多个简单的结构组成，常用的方法就是一层一层的进行解析。

以铑团簇$[Rh_{28}N_4(CO)_{41}H_x]^{4-}$为例（图 2.39），它可以被看作是由不同原子组成的 A、B、C 三层结构。四个氮原子和未知数量的氢原子占据了金属核的位置。由于$[Rh_{28}N_4(CO)_{41}H_x]^{4-}$团簇的尺寸很大，包含很多的铑原子，而且 X 射线衍射不能识别相对较小和较轻的氢原子，所以准确的氢原子数量仍然不能确定。这一问题经常出现在由第二或第三过渡金属组成的大尺寸团簇中，明确的结构表征需要用中子衍射研究。有许多团簇化合物的大小与$[Rh_{28}N_4(CO)_{41}H_x]^{4-}$相似甚至更大，它们的制备需要一系列的合成技巧，而且实际产品的结构很少能够预测，结构表征严重依赖于 X 射线晶体学。目前报道的一些较大的团簇化合物是由不同的过渡金属组成的。

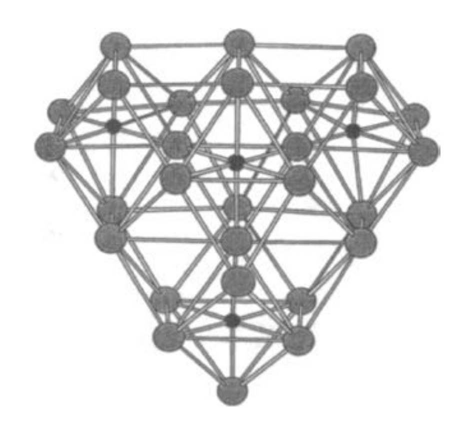


图 2.39　$[Rh_{28}N_4(CO)_{41}H_x]^{4-}$的结构

## 2.2.8　含金属-金属键的羰基金属

上面所描述的所有团簇，无论它们遵循的是有效原子序数规则还是多面体骨架电子对模型，都是配位饱和的。然而，还有一些团簇似乎并不遵守这些规则，仔细分析它们的 X 射线结构和特征反应模式会发现，这些团簇通常都含有金属-

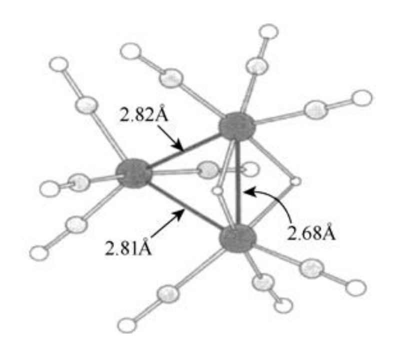



图 2.40　$H_2Os_3(CO)_{10}$的结构

金属多重键。图 2.40 显示的 $H_2Os_3(CO)_{10}$ 团簇就是一个很典型的含 Os═Os 双键的例子。它的总电子数是 46，比一个三角团簇要少 2 个。X 射线结构分析揭示两个氢配体桥接在团簇化合物的一条最短的边上，这通常会导致金属边的延长。而且该团簇化合物也展示出了不饱和化合物典型的反应性，与给电子配体（如膦类化合物）发生的是加成反应而不是取代反应。

双乙腈团簇 $Os_6(CO)_{16}(NCMe)_2$ 与 2eq. 的 $Pt(\eta^4\text{-}C_8H_{12})_2$ 反应可以得到杂核团簇 $Os_6Pt_2(CO)_{16}(\eta^4\text{-}C_8H_{12})_2$。该杂核团簇的骨架是由两个锇四面体沿着一条边与覆盖在四面体单元上的两个铂原子缩合而成的（图 2.41）。根据多面体骨架电子对理论，杂核团簇 $Os_6Pt_2(CO)_{16}(\eta^4\text{-}C_8H_{12})_2$ 应该有 110 个电子，但是它仅有 108 个电子。X 射线结构分析显示，在该团簇中其中一个 Os—Os 边异常短，只有 2.65Å，实际上构成了一个双键，这就解释了为什么这个团簇比预测的少了 2 个电子。此外，$Os_6Pt_2(CO)_{16}(\eta^4\text{-}C_8H_{12})_2$ 的不饱和性还可以通过它的反应性得以体现。在溶液中，$Os_6Pt_2(CO)_{16}(\eta^4\text{-}C_8H_{12})_2$ 能够在室温下与 CO 很快反应形成 $Os_6Pt_2(CO)_{17}(\eta^4\text{-}C_8H_{12})_2$。这个反应过程是可逆的，当 $Os_6Pt_2(CO)_{17}(\eta^4\text{-}C_8H_{12})_2$ 在辛烷中加热几分钟后就会重新释放 CO 转化为 $Os_6Pt_2(CO)_{16}(\eta^4\text{-}C_8H_{12})_2$。图 2.41 显示在该过程中，多面体骨架发生了变化，因为饱和团簇与不饱和团簇的金属原子结构是不同的。

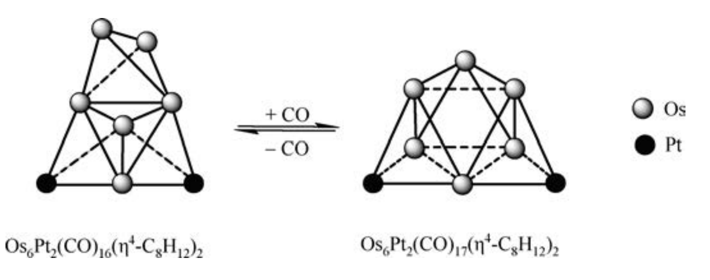



图 2.41 $Os_6Pt_2(CO)_{16}(\eta^4\text{-}C_8H_{12})_2$ 与 $Os_6Pt_2(CO)_{17}(\eta^4\text{-}C_8H_{12})_2$ 的相互转化

## 2.3 羰基金属化合物的合成[1]

通常情况下，简单过渡金属簇合物是通过对应金属盐的还原得到的，而高核过渡金属簇合物一般是由对应的简单过渡金属簇合物衍生而来的。由于已知的羰基化合物数量庞大，这里主要讨论简单的金属羰基配合物，特别是那些受到人们广泛关注的金属羰基配合物的合成方法。

### 2.3.1 简单的多羰基配合物

1890 年，Ludwig Mond 通过镍和 CO 在 100℃下直接反应首次合成了金属羰

基配合物 $Ni(CO)_4$。同一年，在更加苛刻的反应条件下，Ludwig Mond 又用同样的方法制备了 $Fe(CO)_5$。后来人们发现，纯镍和纯铁（未受表面氧化物污染）在常温和常压下就能够与 CO 反应生成对应的羰基配合物（图 2.42）。

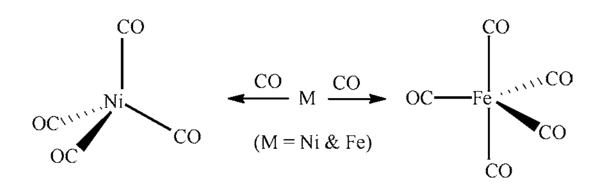



图 2.42　$Ni(CO)_4$ 和 $Fe(CO)_5$ 的合成

此后，人们发展出了大量的合成方法来制备过渡金属羰基配合物，其中最主要的方法就是金属盐与高压 CO 进行反应。尽管 CO 在一些情况下可以作为还原剂，但是大多数情况下还需要加入额外的还原剂。常温常压的合成方法通常需要多个反应步骤，但是在没有合适的高压反应装置情况下，该方法就显得特别实用。此外，两种不同的基质隔离技术也已经被应用于一些不稳定的金属羰基配合物和簇合物的合成。

（1）在低温条件（一般是接近绝对零度的固体氩）下，在惰性基质中捕获一个稳定的金属羰基配合物，然后通过光解来生成不稳定的金属羰基配合物。例如，不稳定的 $Fe(CO)_4$ 和 $Fe(CO)_3$ 就是从稳定的 $Fe(CO)_5$ 得来的。

（2）将金属蒸气直接压入由 CO 本身或其他材料稀释的 CO 组成的低温基质中，来合成不稳定的金属羰基配合物。这种方法通常适用于铜、银、金等金属羰基配合物的合成。

基质隔离技术已经广泛地应用于许多不稳定的金属羰基配合物和簇合物的合成，但是这些化合物在低温基质外的不稳定性使得它们在宏观尺度上的研究非常困难，因此，这一技术将不在这里进一步讨论。

$Ru_3(CO)_{12}$ 和 $Os_3(CO)_{12}$ 是分别以 $RuCl_3·3H_2O$ 和 $OsO_4$ 为前体，通过传统的高压合成法得到的（图 2.43）。在这两个合成反应中，结晶体能够从高压反应釜中直接获得。

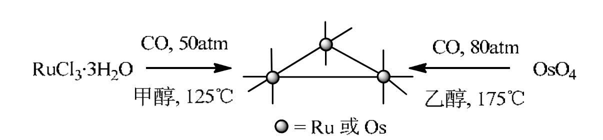



图 2.43　$M_3(CO)_{12}$(M = Ru、Os)的合成

1atm = 1.01325×$10^5$Pa

除了高压合成法外，$Ru_3(CO)_{12}$ 还可以通过向回流的 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ 的乙氧基乙醇溶液中鼓 CO 气泡的方法制备。需要注意的是，一旦溶液颜色变黄，加入适量的锌颗粒和乙醇，然后继续反应。反应结束后得到的 $Ru_3(CO)_{12}$ 粗品必须进行纯化处理。$Ru_3(CO)_{12}$ 和 $Os_3(CO)_{12}$ 以及它们的衍生物都是非常稳定的配合物，可以直接在硅胶柱或者三氧化二铝柱上进行纯化，不需要进行无水、无氧保护。

$Co_2(CO)_8$ 是第Ⅷ族中唯一稳定的双核羰基金属配合物，它可以通过多种方法进行合成，其中最可靠的一种是在高压条件下，碳酸钴与 $CO/H_2$（1∶1）混合气反应。此外，$Co_2(CO)_8$ 在固态反应或正己烷溶液中，通过 CO 的热溢出和不饱和碎片的缩聚，容易转化为 $Co_4(CO)_{12}$（图 2.44）。

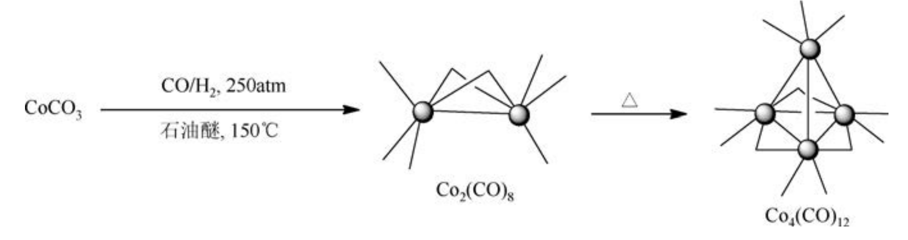



图 2.44　$Co_2(CO)_8$ 的合成及其转化为 $Co_4(CO)_{12}$

四核原子簇 $Rh_4(CO)_{12}$ 和 $Ir_4(CO)_{12}$ 既可以通过高压反应制备，也可以在常压条件下合成（图 2.45）。制备四核原子簇 $Rh_4(CO)_{12}$ 最简单的方法是一个两步的过

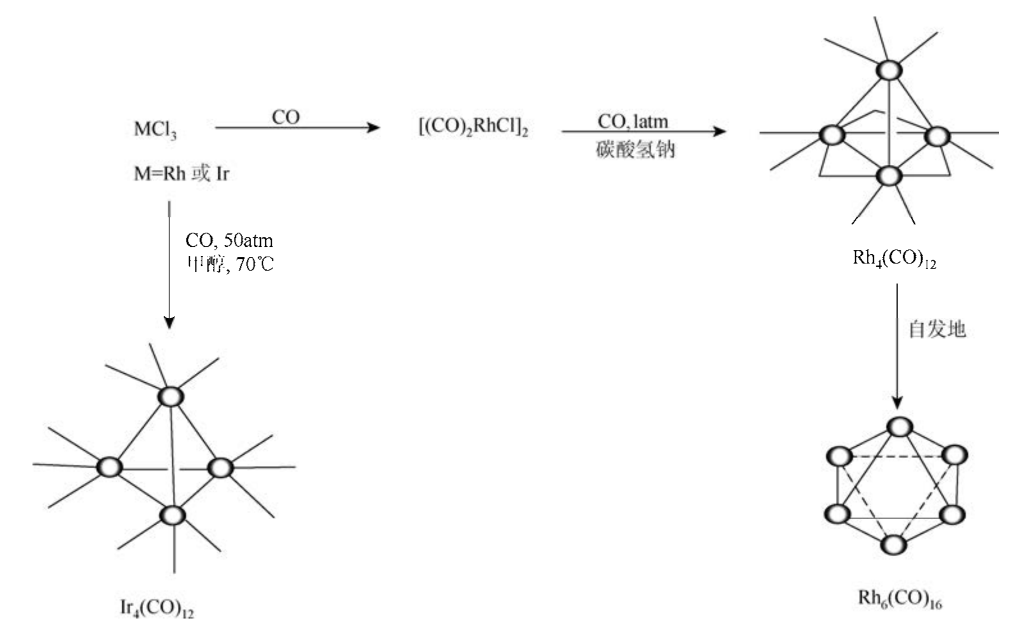



图 2.45　$M_4(CO)_{12}(M = Rh、Ir)$ 和 $Rh_6(CO)_{16}$ 的合成

程，即首先 $RhCl_3$ 与 CO 反应制得二聚体$[(CO)_2RhCl]_2$，然后二聚体继续与 CO 和 $NaHCO_3$ 反应得到 $Rh_4(CO)_{12}$。与 $Rh_4(CO)_{12}$ 的制备不同，$Ir_4(CO)_{12}$ 的制备仅需要一步就能完成，但是需要较高的 CO 压力和反应温度。四核原子簇 $Rh_4(CO)_{12}$ 和 $Ir_4(CO)_{12}$ 可以在空气条件下直接进行操作，但是如果 $Rh_4(CO)_{12}$ 长时间暴露在空气中就会缓慢地转化为 $Rh_6(CO)_{16}$，而且这一转变过程在溶液中会明显加快。

从小的原子簇出发制备大原子簇是制备高核原子簇最好的方法，而由金属盐直接合成高核原子簇的例子非常少。$Rh_4(CO)_{12}$ 到 $Rh_6(CO)_{16}$ 的自发转化就表明了原子簇核的增加有时候是非常容易的。典型的两个直接由金属盐合成的高核原子簇是 $Rh_6(CO)_{16}$ 和三角密堆积的$[Pt_3(CO)_6]_n^{2-}$（$n=2$、3、4 和 5），它们分别由金属盐 $RhCl_3$ 和$[PtCl_6]^{2-}$合成。

## 2.3.2　高核密堆积羰基簇合物

迄今为止，人们已经发现了相当数量的高核密堆积羰基簇合物和含有氢化物配体或间隙原子的高核密堆积羰基簇合物。氢化物配体或间隙原子通常是在原子簇的合成过程产生的。例如，在质子性溶剂中合成的许多高核密堆积羰基簇合物都含有氢化物配体。此外，如果合成簇合物的前体中含有氢化物配体，那么最终的簇合物中也很可能含有氢化物配体。因此为了避免遗漏，这一部分的讨论将不仅仅局限于同质高核密堆积羰基簇合物的合成。

常见的高核密堆积羰基簇一般是由元素 Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd 和 Pt 组成，或者这些元素和其他过渡金属元素以及主簇金属元素的混合物组成。尽管过渡金属元素（如 Ag 和 Au）趋向于形成分子簇，但是它们不能形成原子簇，因此在本书中不予讨论。制备高核密堆积羰基簇合物的方法一般包括热分解（溶剂中加热）、高温热解（固态加热）、还原法、氧化法和氧化还原缩合法等五种方法。这五种看似不同的合成方法其实都相似，因为原子簇生长都需要产生能够进行缩合的反应片段。在绝大多数合成低核羰基化合物的反应中，都能高选择性地合成出产物，并且通过简单的沉淀、洗涤或结晶就可以得到纯的产品。然而，高核密堆积羰基簇合物组成一般都很复杂，通常是通过色谱柱进行分离，有时也采用分级结晶或薄层色谱法来实现。

关于从较小的原子簇合成较大的原子簇的机理，一直存在着许多争论。尽管人们已经提出了几种原子簇生长机理，但是几乎没有实验证据来证实到底哪一种机理才是最准确的。当然，在不同的反应过程中也可能有不同的反应机理。以三核原子簇合成六核原子簇为例，可能有两种不同的反应机理：A 和

B（图 2.46）。机理 A 认为，三核原子簇首先发生金属键断裂转化成单核原子簇，然后失去 CO 配体并重新组合成八面体。机理 B 则认为，三核原子簇仅失去 CO 配体，但是不发生任何的金属键断裂形成两个三角碎片，然后发生缩合形成八面体。

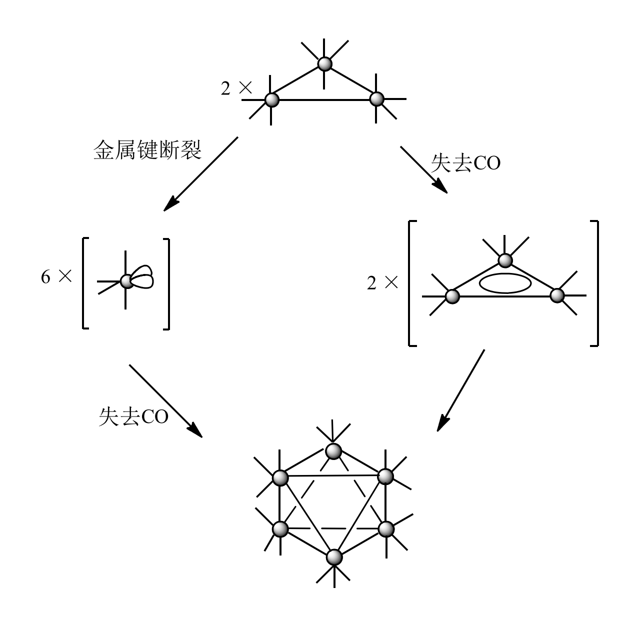



图 2.46　两种不同的原子簇生长机理

许多原子簇，特别是由ⅢB、ⅣB 过渡金属组成的原子簇都对氧和水不敏感，但是它们的合成通常都需要在惰性气氛下进行。这样做的原因是为了避免氧气和水的污染，因为在反应过程中会产生对杂质有高度反应性的不饱和金属碎片物种。热力学有利的产物形成以后整个反应体系就可以暴露在空气中。但是，因为一些化合物在空气中可以自燃（尽管这种情况并不常见）或缓慢分解，所以惰性气体保护的措施仍然很有必要。

## 2.3.3　以金属盐为原料直接制备金属羰基簇合物

不同于大部分的高核密堆积羰基簇合物，$Rh_6(CO)_{16}$ 可直接以 $RhCl_3$ 为原料来合成（图 2.47）。具体的制备过程为，$RhCl_3$ 的甲醇溶液在高压 CO 下加热反应一步合成 $Rh_6(CO)_{16}$，在该过程中 CO 还起了还原剂的作用。同样的反应条件下，如果加入适量的 KOH，则得到二价阴离子簇$[Rh_6C(CO)_{15}]^{2-}$。

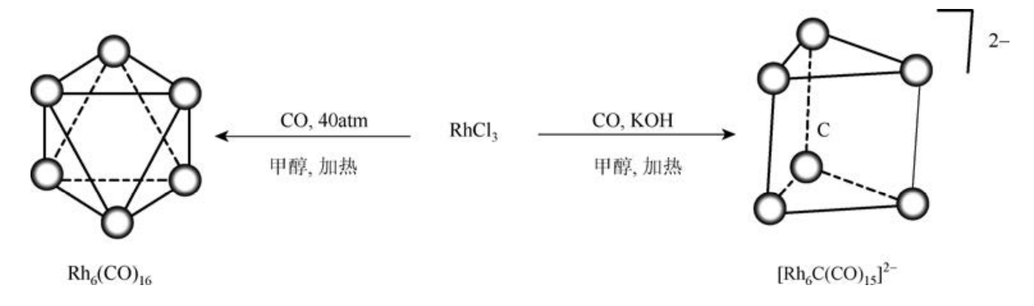



图 2.47　$Rh_6(CO)_{16}$ 和$[Rh_6C(CO)_{15}]^{2-}$的合成

与 $Rh_6(CO)_{12}$ 的合成类似，二价阴离子簇合物$[Pt_3(CO)_6]_n^{2-}$（$n = 2$～5）也可以直接以$[PtCl_6]^{2-}$为原料合成。$[PtCl_6]^{2-}$和 KOH 在常压 CO 气氛下以甲醇为溶剂进行反应会得到多种产物（图 2.48）。随着 KOH 浓度的提高，形成大尺寸原子簇的概率增加。实际上，为了得到单一选择性的产品，必须逐步减少铂盐。KOH 的一次性加入会导致形成复杂的混合产物，而这些混合产物的溶解性都非常相似，所以分离得到目标原子簇几乎不可能。为了确保得到单一的目标产物，最好是用红外光谱原位追踪反应，同时控制 KOH 的滴加速度。

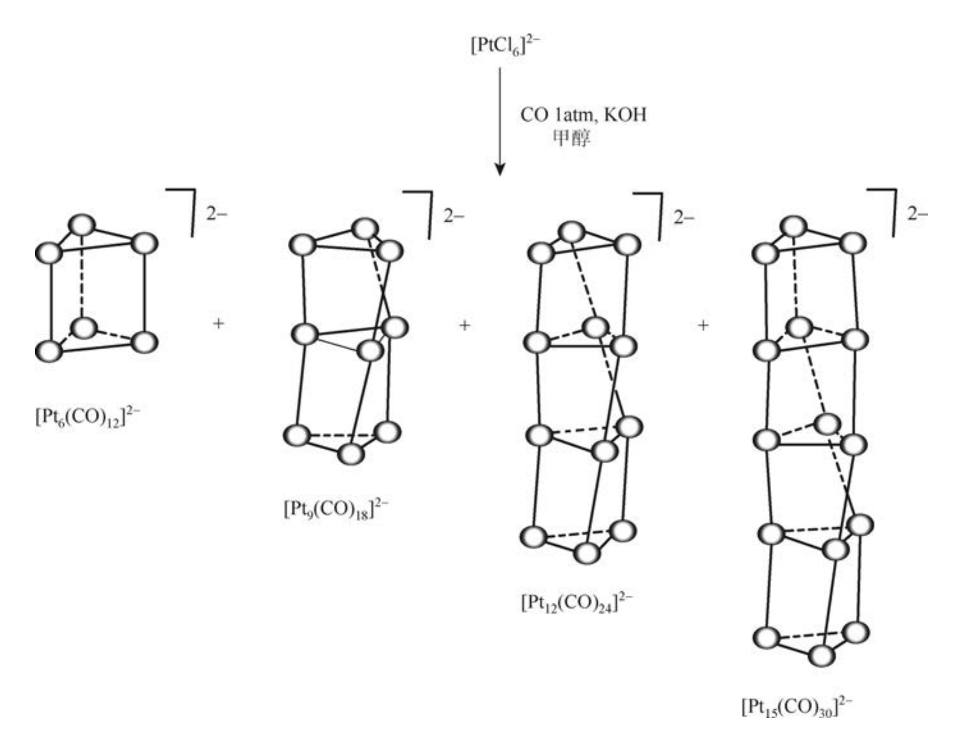



图 2.48　二价阴离子簇合物$[Pt_3(CO)_6]_n^{2-}$（$n = 2$～5）的合成

## 2.3.4 热解和裂解

热解就是加热一个低核原子簇的溶液而产生一个高核密堆积原子簇。在该过程中，溶剂和反应条件都会对最终产物产生很大的影响。虽然有些热解反应能够以非常高的选择性得到目标产物，但大多数的反应选择性都较差，得到的往往是混合产物。热分解一直是制备高核密堆积铼和钌原子簇的常用方法。例如，在 250℃条件下加热$[H_2Re(CO)_4]^-$的十四烷溶液就可以得到$[H_2Re_6C(CO)_{18}]^{2-}$、$[Re_7C(CO)_{21}]^{3-}$和$[Re_8C(CO)_{24}]^{2-}$（图 2.49）三种原子簇。其中，$[H_2Re_6C(CO)_{18}]^{2-}$的收率非常低，而$[Re_7C(CO)_{21}]^{3-}$和$[Re_8C(CO)_{24}]^{2-}$的收率很高。事实上，可以通过精确控制反应温度来调节三种原子簇产物的相对量。例如，如果温度稍微低于 250℃，主产物就是$[H_2Re_6C(CO)_{18}]^{2-}$。这三个原子簇产物之间存在明显的结构关联，$[H_2Re_6C(CO)_{18}]^{2-}$有一个八面体的 $Re_6$ 核，$[Re_7C(CO)_{21}]^{3-}$和$[Re_8C(CO)_{24}]^{2-}$的骨架分别是单帽和反式双帽八面体。在这三个原子簇的八面体内腔中都有一个间隙碳原子。

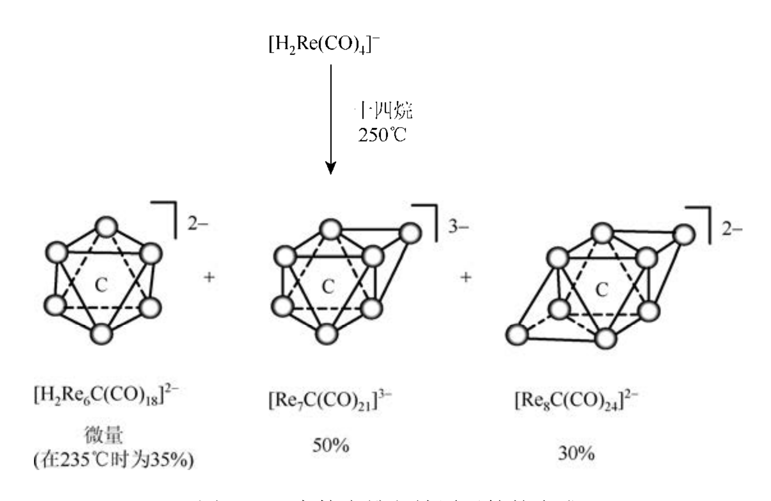



图 2.49 高核密堆积铼原子簇的合成

热分解 $Ru_3(CO)_{12}$ 的乙醇溶液 4h 可以几何定量制备原子簇$[HRu_6(CO)_{18}]^-$（图 2.50）。该原子簇中的 H 占据一个间隙位点，在化学位移 $\delta = 20$ppm 附近有一个明显的 $^1$H NMR 信号。如果延长热解时间到 13h，则$[HRu_6(CO)_{18}]^-$的收率下降，同时会形成十核原子簇$[H_2Ru_{10}(CO)_{25}]^{2-}$和金属 Ru。其中，原子簇$[HRu_6(CO)_{18}]^-$和$[H_2Ru_{10}(CO)_{25}]^{2-}$可以通过色谱柱进行分离。金属沉积物在热分解反应中较为常见，因为随着原子簇尺寸的增加，CO 和金属的比例会下降，当原子簇尺寸增大到某种程度时，原子簇分解为裸金属的过程就成了一个热力

学有利的过程。在高沸点的烃类溶剂中，$Ru_3(CO)_{12}$ 的热分解会产生含碳的原子簇，如 $Ru_6C(CO)_{17}$ 和 $[Ru_{10}C(CO)_{24}]^{2-}$，以及许多其他的产物，这些其他的产物取决于具体使用的溶剂。$Ru_3(CO)_{12}$ 不是唯一的可用于热分解的 Ru 前体。例如，可以通过四核原子簇 $H_4Ru_4(CO)_{12}$ 的热分解高收率地产生负三价的原子簇 $[HRu_{11}(CO)_{27}]^{3-}$。

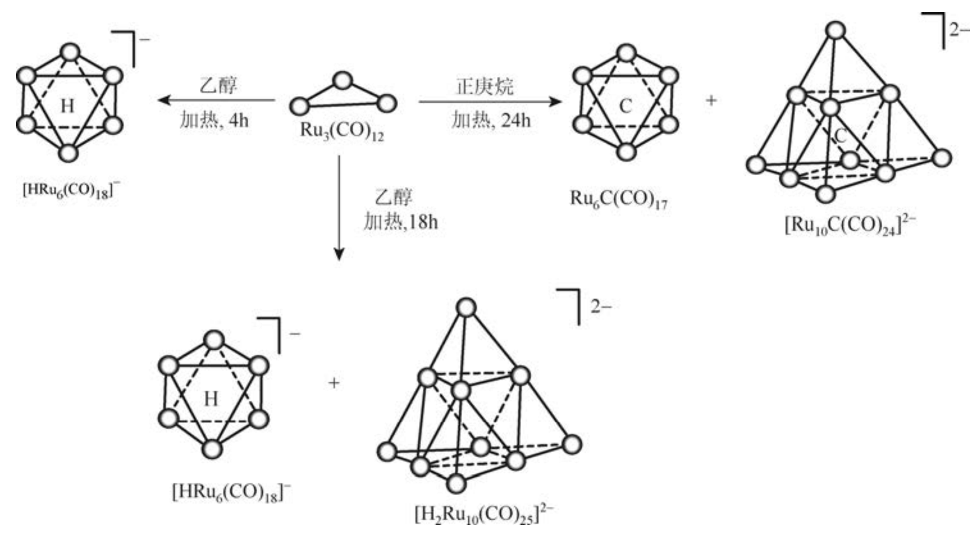



图 2.50　$Ru_3(CO)_{12}$ 的热分解产物

在乙醇中，通过热分解 $Co_2(CO)_8$ 可以高收率地制备八面体原子簇 $[Co_6(CO)_{15}]^{2-}$（图 2.51）。这是所有高核密堆积 Co 原子簇中最简单的制备方法，因此已经被广泛地应用于反应研究。

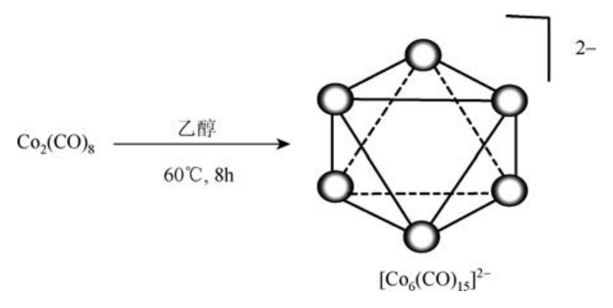



图 2.51　$[Co_6(CO)_{15}]^{2-}$ 的合成

对于 Fe 原子簇的制备而言，仅仅热分解不足以形成高核密堆积 Fe 原子簇，还必须加入还原剂来促进簇生长。例如，在二乙二醇二甲醚中，加热回流 $Fe(CO)_5$ 和 $[Mn(CO)_5]^-$ 的混合物可以得到 $[Fe_6C(CO)_{16}]^{2-}$，收率为 65%（图 2.52）。对

$[Fe_6C(CO)_{16}]^{2-}$进一步的酸化处理，会分裂生成四方锥原子簇 $Fe_5C(CO)_{15}$。$[Fe_5N(CO)_{14}]^{2-}$具有与$[Fe_6C(CO)_{16}]^{2-}$相似的金属原子排布，且含有一个中心 N 原子，它是通过 $Na_2[Fe_2(CO)_8]$、$Fe(CO)_5$ 和 $NOBF_4$ 反应合成的。

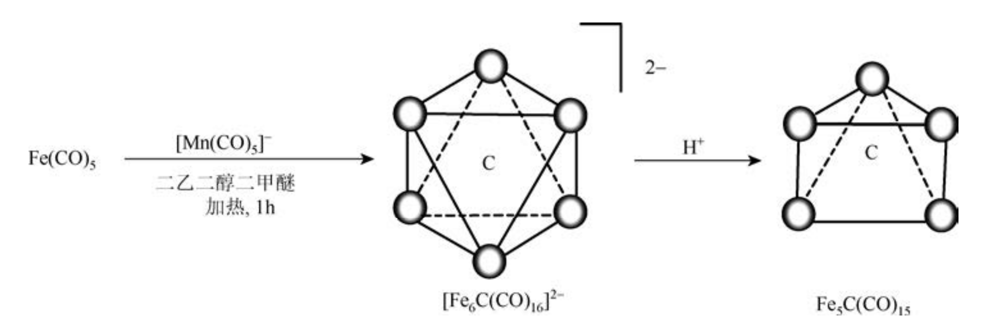



图 2.52 $[Fe_6C(CO)_{16}]^{2-}$的合成及其转化为 $Fe_5C(CO)_{15}$

与 Fe 和 Ru 原子簇相比，合成高核密堆积 Os 原子簇最有效的方法是在一个真空密封管内加热低核原子簇进行裂解。通常情况下裂解的温度较高，反应时间为几小时到几天不等，具体的产物范围和分布取决于裂解温度和时间。

真空裂解前，通常会先对原子簇进行活化处理，提高它的反应活性。以 $Os_3(CO)_{12}$ 为例，裂解前，可以用配位能力相对弱的配体（如乙腈）取代 CO 配体，得到 $Os_3(CO)_{10}(NCMe)_2$。这些相对不稳定的配体使得 $Os_3(CO)_{10}(NCMe)_2$ 比 $Os_3(CO)_{12}$ 更加活泼。通过裂解条件的变化，$Os_3(CO)_{12}$ 可以合成一系列的 Os 原子簇（图 2.53），如 $Os_5(CO)_{16}$、$Os_6(CO)_{18}$、$Os_7(CO)_{21}$、$Os_8(CO)_{23}$、$Os_5C(CO)_{16}$、$Os_8C(CO)_{22}$ 和$[Os_{10}C(CO)_{24}]^{2-}$等。当裂解温度为 100～300℃，反应时间为几小时到几天时，获得了 13 种不同的产物。如果进一步改变反应条件，完全有可能得到更多的新产物。

### 2.3.5 氧化还原反应

从 $Ni(CO)_4$ 出发，通过改变反应条件和还原剂可以制备出多种 Ni 原子簇。例如，在多种还原性试剂，如 Li、Na、K、Mg、NaOH、$NaBH_4$ 和 KOH 作用下，原子簇 $Ni(CO)_4$ 都能够被还原为$[Ni_6(CO)_{12}]^{2-}$。当 $Ni(CO)_4$ 以非常慢的速度加入到 NaOH 的二甲基亚砜（DMSO）溶液中反应几小时，或者加热 $Ni(CO)_4$ 和 $NaBH_4$ 的混合液 2h，就能够以非常高的收率得到$[Ni_6(CO)_{12}]^{2-}$。当用 KOH 在甲醇中还原 $Ni(CO)_4$ 时，长时间反应后，除了得到主产物$[Ni_6(CO)_{12}]^{2-}$外，还可以得到副产物$[Ni_{12}(CO)_{21}]^{4-}$。图 2.54 展示了上述的反应过程。

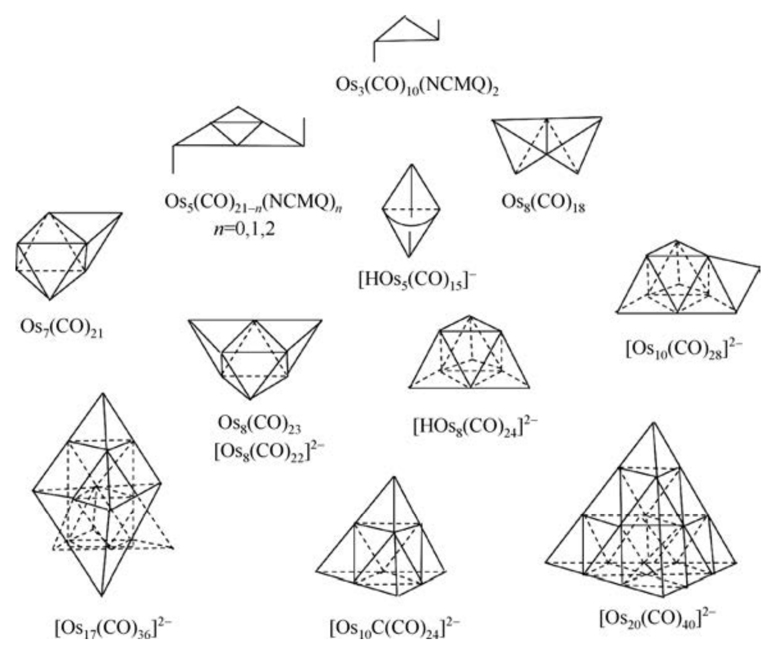



图 2.53　不同的 $Os_3(CO)_{12}$ 裂解产物

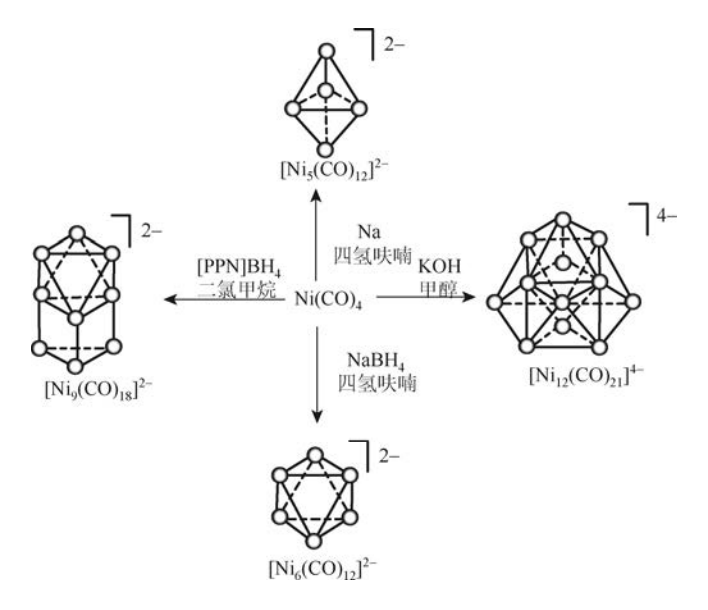



图 2.54　$Ni(CO)_4$ 的还原产物

[PPN]代表$(Ph_3P)_2N$

还原反应是制备高核密堆积 Rh 原子簇最有效的方法之一，其中 $Rh_4(CO)_{12}$ 和

$Rh_6(CO)_{16}$ 已经被广泛用作制备高核密堆积 Rh 原子簇的前体。例如，以丙醇为溶剂，在 NaOH 作用下可以还原 $Rh_4(CO)_{12}$ 合成$[Rh_{17}(CO)_{30}]^{3-}$，收率为 20%。若以甲醇为溶剂，在 KOH 作用下，可以还原 $Rh_6(CO)_{16}$ 得到核密堆积稍微提高的$[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$（图 2.55）。

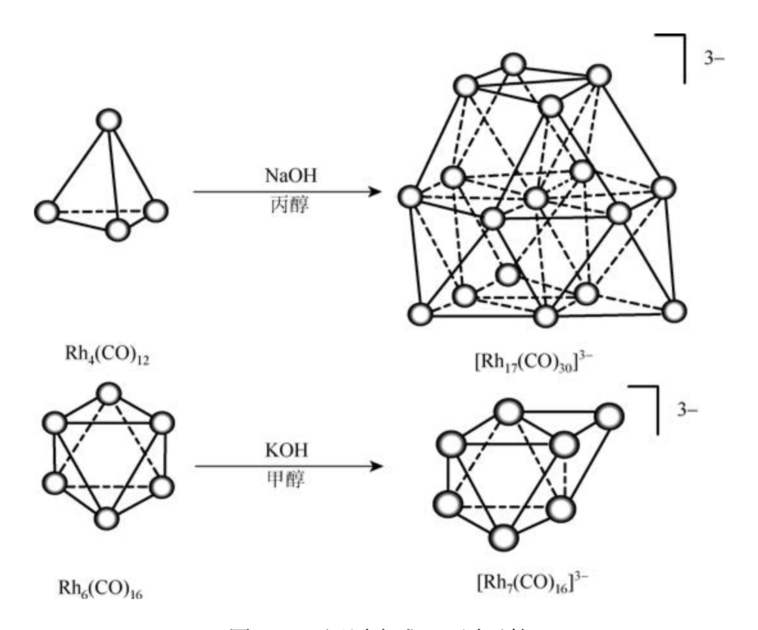



图 2.55　还原合成 Rh 原子簇

$[Ir_6(CO)_{15}]^{2-}$是最常见的高核密堆积 Ir 原子簇，已经被广泛用作许多反应的原料，它一般是由金属 Na 还原 $Ir_4(CO)_{12}$ 的方法制得，收率为 35%～65%。如果以甲醇为溶剂，在过量 KOH 作用下，可以还原 $Ir_4(CO)_{12}$ 合成$[Ir_8(CO)_{22}]^{2-}$，收率大约为 60%（图 2.56）。

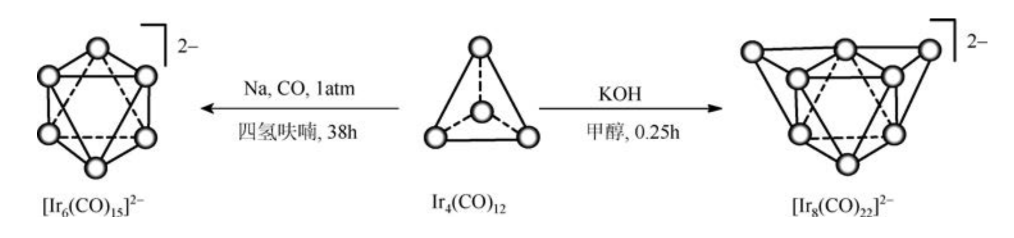



图 2.56　还原合成高核密堆积 Ir 原子簇

除了还原反应外，氧化反应也可以用来制备原子簇，特别是含阴离子 Rh 和 Ni 原子簇。例如，$[Rh_6C(CO)_{15}]^{2-}$和铁铵矾反应制备 $Rh_8C(CO)_{19}$ 或者$[Rh_{15}C_2(CO)_{28}]^{-}$。

至于最终的产物是 $Rh_8C(CO)_{19}$ 还是 $[Rh_{15}C_2(CO)_{28}]^-$，取决于反应的气氛。如果在 CO 气氛下该反应得到的产物是 $Rh_8C(CO)_{19}$，如果在 $N_2$ 气氛下该反应则得到 $[Rh_{15}C_2(CO)_{28}]^-$（图 2.57）。此外，如果以甲醇为溶剂，$H_2SO_4$ 为氧化剂，在 70℃下反应，则能够以 90%收率得到 $[Rh_{12}C_2(CO)_{24}]^{2-}$。

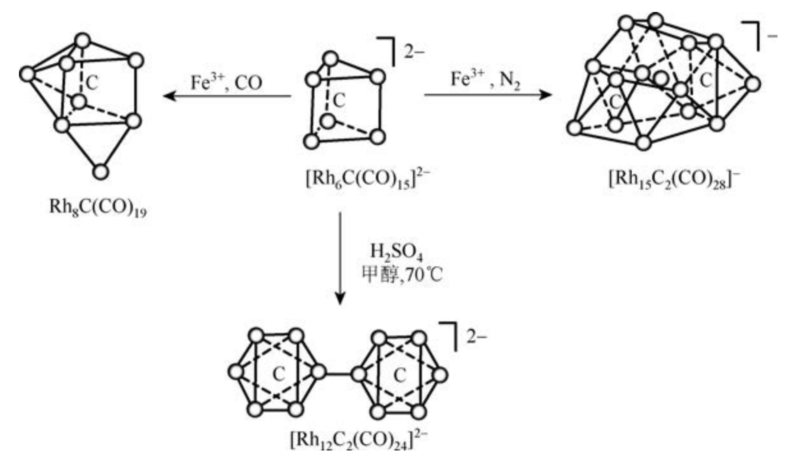



图 2.57　从 $[Rh_6C(CO)_{15}]^{2-}$ 出发氧化合成 Rh 原子簇

### 2.3.6　氧化还原缩合反应

与热解和裂解反应相比，氧化还原缩合反应无疑是定向制备特定原子簇的有效方法。它属于复分解反应中的一种，特别适合混合金属原子簇的制备。一般来说，起始材料的选择非常重要。例如，阴离子原子簇 $[Rh_6C(CO)_{15}]^{2-}$ 和阳离子原子簇 $[Rh(CO)_2(NCMe)_2]^{2+}$ 反应可以高收率地得到 $[Rh_{14}C_2(CO)_{33}]^{2-}$。该原子簇是由两个单帽的三棱柱通过两个带帽 Rh 原子连接而成（图 2.58）。

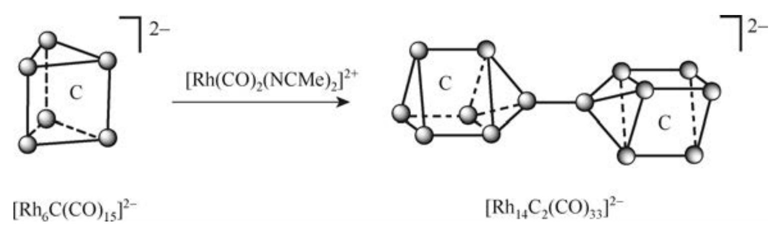



图 2.58　氧化还原缩合合成 $[Rh_{14}C_2(CO)_{33}]^{2-}$

并不是所有的氧化还原反应都像上面的例子那样容易预测。例如，中性原子簇 $\{\mu_4\text{-}Si[Co_2(CO)_7]_2\}$ 和过量的阴离子原子簇 $[Co(CO)_4]^-$ 的反应就是一个不可预测的反应，最终得到的产物是 $[Co_9Si(CO)_{21}]^{2-}$（图 2.59）。然而根据现有的理论和反

应起始物，最可能的产物不应该是$[Co_9Si(CO)_{21}]^{2-}$。$[Co_9Si(CO)_{21}]^{2-}$有一个单帽的四方反棱柱核，腔中心有一个间隙硅原子。

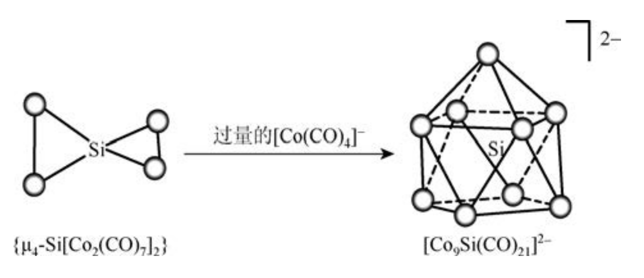



图 2.59　氧化还原缩合合成$[Co_9Si(CO)_{21}]^{2-}$

### 2.3.7　从高核密堆积簇出发制备原子簇

通过高核密堆积簇的缩合可以制备许多种原子簇，用 $H_2SO_4$ 氧化八面体原子簇$[Rh_6C(CO)_{15}]^{2-}$制备$[Rh_{12}C_2(CO)_{24}]^{2-}$就是其中的一个例子。一般来说，这种方法往往是通过一个高核密堆积原子簇的热解来形成一个更大的原子簇。例如，在二乙二醇二甲醚中热解$[Co_6C(CO)_{15}]^{2-}$可以合成$[Co_{13}C_2(CO)_{24}]^{4-}$，在四乙二醇二甲醚中热解$[Ru_6C(CO)_{16}]^{2-}$可以合成$[Ru_{10}C_2(CO)_{24}]^{2-}$，而在乙腈中热解$[Pt_6(CO)_{12}]^{2-}$则可以合成$[Pt_{19}(CO)_{22}]^{2-}$（图 2.60）。

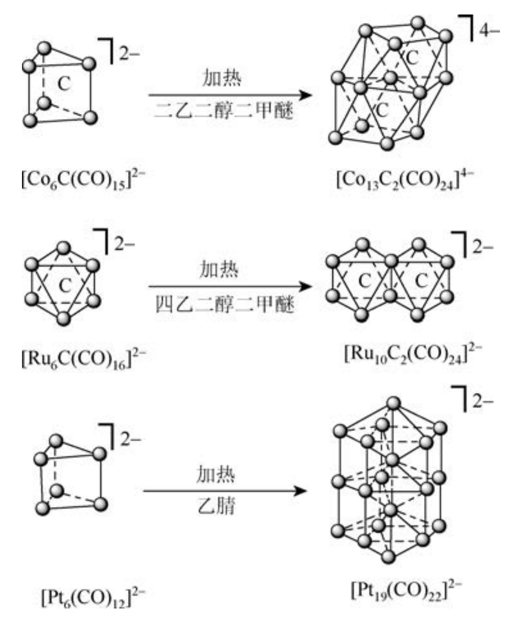



图 2.60　以高核密堆积簇为前体的簇生长反应

# 第 3 章　羰基金属化合物的表征

在过渡金属羰基化学发展的早期，只有少量的分析和表征方法可以用来表征羰基金属化合物。事实上，通过表征确定化合物中第一个金属-金属键花费了数年时间才完成。幸运的是，新技术的发展和计算能力的提高，使得新原子簇的表征成为常规操作。现如今，化学家可以选择各种各样的技术来帮助他们研究新的化合物和材料。其中，红外光谱、质谱、核磁共振谱和 X 射线晶体学四种技术对过渡金属羰基簇的研究特别重要。本章主要介绍每种表征技术在原子簇化学中的应用，并简要总结一些常用的表征方法。

## 3.1　红 外 光 谱[1, 2]

红外光谱快速、灵敏，非常适合过渡金属羰基化合物的研究。CO 的伸缩振动一般在 2150～1550$cm^{-1}$ 有一个尖锐且强的峰。由于在该区域很少有其他键的吸收峰，所以 CO 伸缩振动的原位红外研究可以在多种溶剂中进行而不受干扰。原子簇中 CO 伸缩振动频率范围宽的原因是 C═O 键不仅会受到原子簇所带的电荷、与它配位的金属以及其他配体的影响，而且会受到成键模式的影响。

在单核配合物中，红外光谱中吸收峰的数目很容易从对称规则中预测，但这种方法只适用于最小的原子簇。与单核原子簇相比，虽然多核原子簇具有更多的 CO 配体和更复杂的结构，但是这些化合物的红外光谱通常非常简单，因此包含的结构信息较少。

除了检测 CO 外，红外光谱对于原子簇中金属氢键（M…H）的检测也非常有用。对于端位 M…H 键，它的伸缩振动吸收峰一般在 2200～1600$cm^{-1}$，而桥式的 M…H 键伸缩振动吸收峰则在 1600～800$cm^{-1}$。但是，M…H 键的伸缩振动一般呈现一个宽且弱的吸收峰，常常被 CO 的伸缩振动吸收峰掩盖，因此与红外光谱相比，核磁共振氢谱在 M…H 键的鉴定上更加有效。

在原子簇化学中，红外光谱的最大用处可能在于研究反应的过程。红外光谱检测快速简单，且只需要非常少量的样品，因而可以用来检测反应液，确定反应完成的时间或者中间产物。

## 3.2　质　　谱[1]

质谱技术涉及气相离子的产生，并根据其质量/电荷比（*m*/*z*）的不同进行分离和检测。有许多方法用于产生离子（离子化技术）和分离它们（所有这些方法都使用电场，有时还需要与磁场结合）。

质谱提供的基本信息是分子量，然而，通过对离子碎片的检验，也可以提供离子组成的同位素和结构信息。图 3.1 显示了电喷雾电离（ESI）法和激光解吸电离（LDI）法所收集的高核密堆积原子簇$[Os_{10}C(CO)_{24}]^{2-}$的质谱。其中，电喷雾电离法收集的质谱图只能够提供分子量信息，因为它仅在 $m/z = 1294$ 处显示了一个峰，基于此可以很容易得到$[Os_{10}C(CO)_{24}]^{2-}$的分子量为 2588。与电喷雾电离法采集的质谱图相比，激光解吸电离法收集的质谱图除了可以提供分子量信息外，还可以提供额外的结构信息，因为它可以显示 CO 配体的减少。然而需要注意的是，激光解吸电离法收集的是原子簇增加一个电子的分子量，所以可以观察到$[Os_{10}C(CO)_{24}]^{-}$。

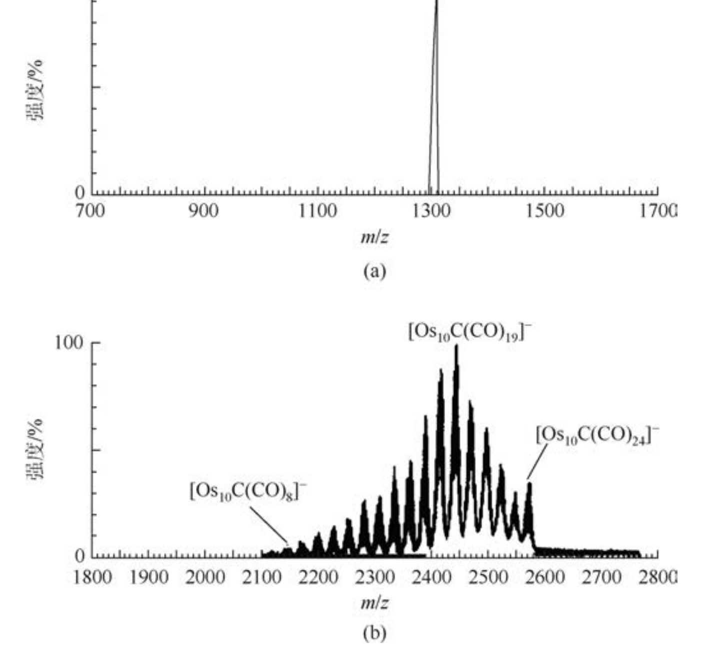



图 3.1　$[Os_{10}C(CO)_{24}]^{2-}$的 ESI 法（a）和 LDI 法（b）质谱图

# 3.3　核磁共振谱[1]

核磁共振（NMR）是测定溶液中物质结构最有效的波谱技术。核磁共振谱提供了一个原子周围化学环境的详细情况（化学位移，$\delta$），相同类型磁性核的相对数量（峰的个数）以及近邻原子数（耦合常数）。

## 3.3.1　$^1$H 核磁共振谱

核磁共振氢谱能够很好地识别氢化物配体的存在。端位的、桥式的、面帽式的氢化物配体具有典型的高场信号，通常化学位移为–5～–30ppm。间隙氢化物的化学位移范围非常宽，低场可以达到＋23.2ppm，如$[Co_6(\mu_6\text{-}H)(CO)_{15}]^-$，高场可以达到–29.3ppm，如$[Rh_{13}(\mu_5\text{-}H)_3(CO)_{24}]^{2-}$。然而，不等效的 $^1$H 核或其他核，如 $^{31}$P 或 $^{103}$Rh（100%的丰度和自旋 1/2）之间的耦合可以提供关于氢化物配体环境的额外信息。

将氢化物的峰面积与一个有机配体的峰面积相结合是确定氢化物配体数量常用的方法。但是，原子簇上的氢化物配体数量很难用这种方法来确定。弛豫时间的变化很大程度上取决于 $^1$H 核是否与碳或金属结合，而一般的氢化物信号比预期的要小得多。

## 3.3.2　变温核磁共振谱

核磁共振大约需要 $10^{-4}$s 的时间来检测一个原子核。因为许多反应动态过程都比核磁共振要快得多，所以与官能团或配体交换相对应的信号就会平均为一个单峰。这一现象被应用在变温核磁共振谱中发挥优势，即一个样品被冷却到一个点，在这个点上，动态过程的变化速度低于采样速度。这样核磁共振谱可能会检测到金属核上羰基配体的加成和氢化物配体的迁移过程。详细分析谱线宽度，可以对动态过程中所涉及的能量进行估计。

有机配体也会经历动态过程。例如，在–85℃下，$Os_3(CO)_8(\mu_3\text{-}C_6H_6)(\eta^2\text{-}C_2H_4)$的变温核磁共振氢谱显示了 10 个共振峰，这表明此时每个质子都处于一个独特的环境中，配体都依然固定在原来的位置。但是，当温度升高到室温时，苯环配体上 6 个 H 的信号（$H_1$～$H_6$）和乙烯基配体上 4 个 H 的信号都会结合在一起，成为一个共振峰（图 3.2）。观察到的这种现象与“直升机式”运动中配体的快速旋转是一致的。

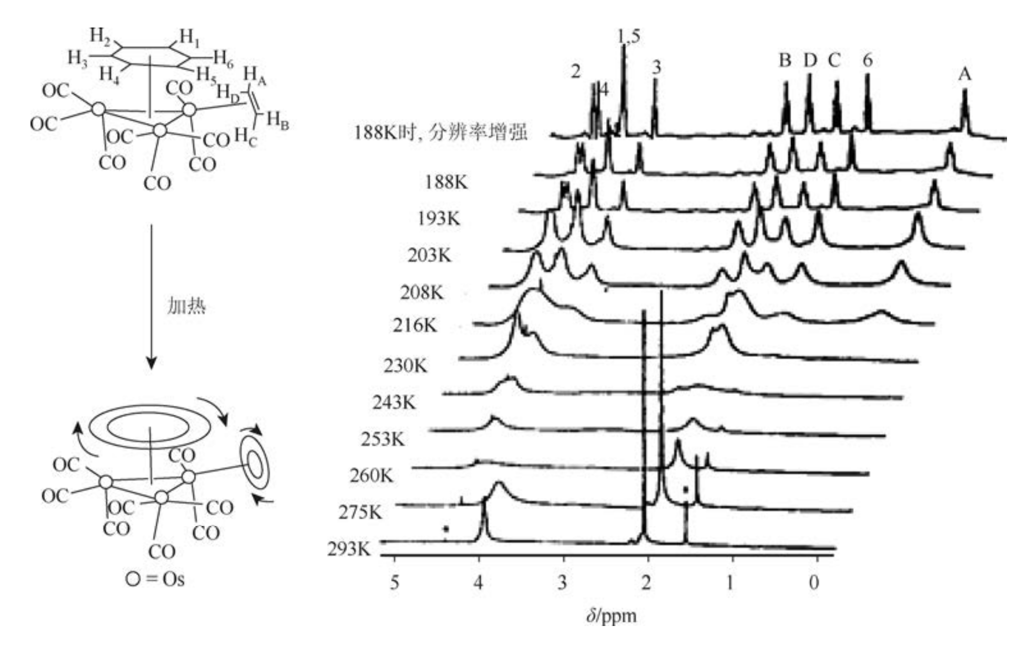



图 3.2　$Os_3(CO)_8(\mu_3\text{-}C_6H_6)(\eta^2\text{-}C_2H_4)$的变温核磁共振氢谱

### 3.3.3　$^{13}C$ 核磁共振谱

$^{13}C$ 核磁共振谱是一个有效地研究 CO 配体位置的方法。通常来看，末端配位 CO 配体的碳谱化学位移在 +180～+210ppm 之间，而桥接 CO 配体的碳谱化学位移通常在更高的频率。原子簇上的羰基配体能够在核磁共振检测过程中进行结构重排，这种流变行为被称为羰基加扰。在有机金属化学中，流变行为是一种常见现象，当一个分子中含有多个具有相对较低能垒的紧密相关结构时，就会发生流变。羰基加扰是一个典型的流变例子，变温 $^{13}C$ 核磁共振谱是研究这一行为的有力手段。

固态核磁共振谱对羰基加扰提出了配体多面体模型机理，即基于金属核在原子簇配体组成的多面体中轻轻摆动（图 3.3）。例如，$Fe_3(CO)_{12}$ 和 $Co_4(CO)_{12}$ 中的 12 个 CO 配体都是形成了一个稍微扭曲的二十面体，而它们各自的金属核（一个三角形、一个四面体）都是处在这个二十面体的内腔中。金属核的轻微摆动说

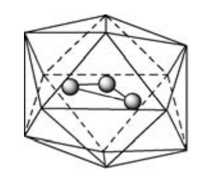
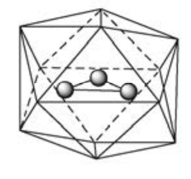
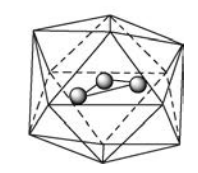


图 3.3　配体多面体模型

明，在核磁共振的时间尺度上，尽管在不同的化学环境中，两个原子簇中 CO 配体既有端位的也有桥连的，但是所有的 CO 配体可以看作是等效的。

该模型还为简单二元羰基簇的异构结构提供了一种合理解释。例如，$Ir_6(CO)_{16}$ 的配体多面体是一个四帽截角四面体。它会在八面体金属核上的一个方向形成一个同分异构体，同分异构体中的每个金属原子与四个面盖 CO 配体和两个末端 CO 配体连接。如果八面体金属核沿着 $C_4$ 轴进行一个简单旋转，就会使得面帽连接的 $\mu_3$-CO 配体变为边桥连接的 $\mu_2$-CO 配体，形成 $Ir_6(CO)_{16}$ 的第二个同分异构体。

除 $^{1}H$ 和 $^{13}C$ 核外，金属簇合物也可以进行其他类型的核磁共振研究。例如，当有 P、B、F 和 Si 等元素配体存在时，也可以进行 $^{31}P$、$^{11}B$、$^{19}F$ 和 $^{29}Si$ 的核磁共振研究。金属不那么容易用核磁共振研究，但是一些有丰富 1/2 自旋核的金属，如 $^{103}Rh$、$^{183}W$、$^{187}Os$ 和 $^{195}Pt$，有时也可以通过核磁共振研究提供关于配体分布的信息。作为多核核磁共振的一个例子，图 3.4 显示了混合金属簇 $Pt_2Rh_2(CO)_7(PPh_3)_3$ 的 $^{31}P$-{$^{1}H$}核磁共振谱和结构。

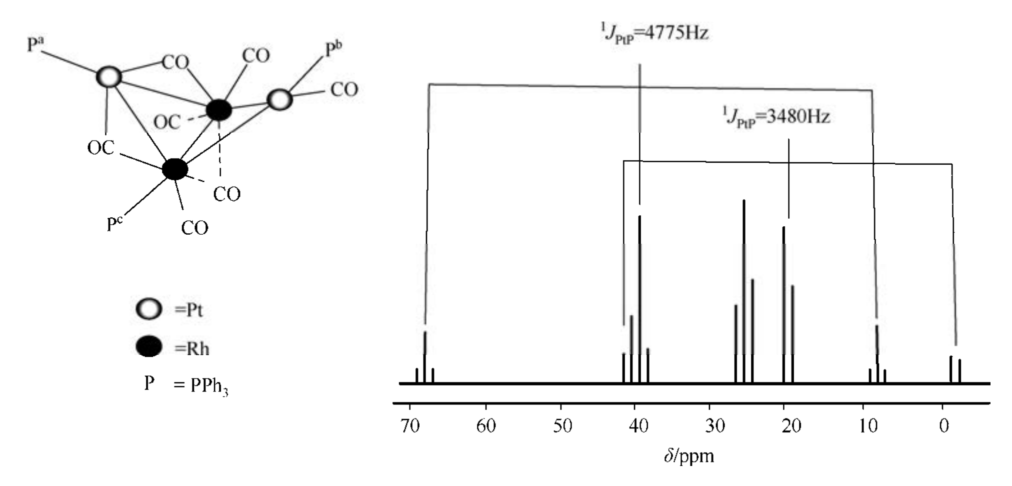



图 3.4　$Pt_2Rh_2(CO)_7(PPh_3)_3$ 的结构和 $^{31}P$-{$^{1}H$}核磁共振谱

$^{1}J_{PtP}$ 代表 Pt—P 键耦合常数

这种谱图的解析较复杂，涉及 $^{31}P$、$^{103}Rh$ 和 $^{195}Pt$ 之间的耦合，但能够提供大量的结构信息。例如，与 Pt 原子相连的 $PPh_3$ 配体显示有卫星峰，这是因为其中的一个 Pt—P 键耦合常数较大。这些卫星峰的强度降低了，因为 $^{195}Pt$ 原子核的丰度只有 33.8%。Rh—P 键的耦合常数为 125Hz，远远小于 Pt—P 键，所以与 Rh 相连的 $PPh_3$ 配体没有观察到卫星峰。

核磁共振谱技术已经被用来证明原子簇中金属核本身是流动的。例如，在 40℃条件下，$[Rh_9P(CO)_{21}]^{2-}$的 $^{31}P$ 核磁共振谱图在化学位移 282.3ppm 处显示了一

个 10 重峰，这是原子簇中高度不饱和的间隙 P 原子与 9 个等价 Rh 原子耦合的结果。当温度降低到–80℃时，谱图变得更加复杂，这表明 Rh 骨架是流动的。最可能的变形机理是，在基础的方形面上形成一个 R—Rh 键，产生一个三帽三角棱柱核，接着另一个 Rh—Rh 键裂解，重组成盖帽四角反棱柱结构（图 3.5）。这样，所有的 9 个 Rh 原子都是磁等价的。

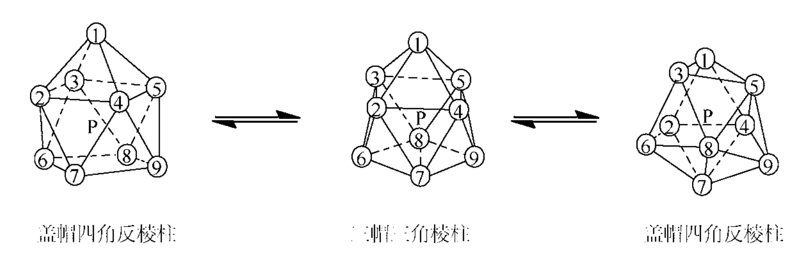



图 3.5　$[Rh_9P(CO)_{21}]^{2-}$的骨架重排

# 3.4　X 射线晶体学[1, 2]

X 射线晶体学是确定固体结构应用较多、较有效的方法，它对原子簇化学研究的贡献比任何其他表征技术都要大。晶体学能够提供详细的结构信息，这为建立大量的金属框架和不同寻常的配体结合模式奠定了基础。

## 3.4.1　X 射线结构的模型

X 射线结构的图示差异很大。这里所用的球棍模型是基于原子量不同而半径不同的前提获得的简单球体。空间填充模型可以显示每个原子的范德瓦耳斯半径，并有助于显示分子外表面的形貌。例如，$Fe_5C(CO)_{15}$ 的球棍模型表明碳原子是相当暴露的，然而空间填充模型很清楚地表明它实际上受到了周围配体的保护（图 3.6）。

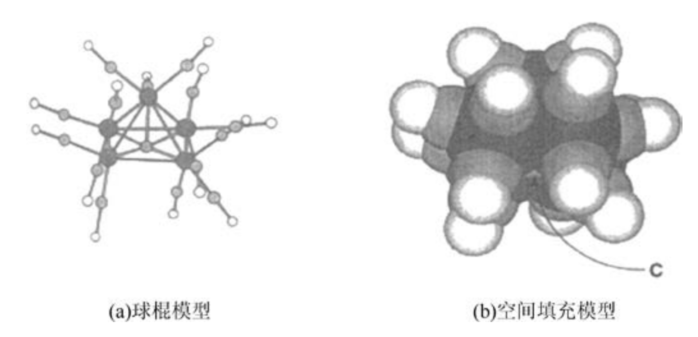



图 3.6　$Fe_5C(CO)_{15}$ 的球棍模型和空间填充模型

原子也可以被画成椭圆体，因为这个形状更符合原子电子云的真实分布。由于弯曲通常引起比拉伸更大的位移，所以原子很少是球形的。由于配体存在类似铰链的运动，桥连羰基配体的椭圆体比末端羰基配体更大（图 3.7）。这也是红外光谱中桥连 CO 配体峰明显宽于端位连接 CO 配体峰的原因。

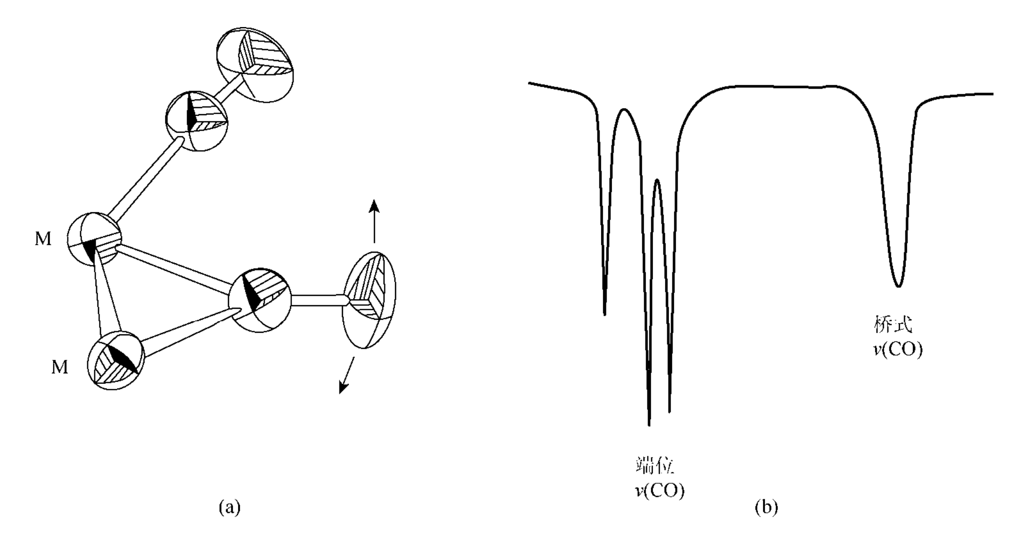



图 3.7　端位和桥式羰基的热椭球体（a）与红外光谱（b）

## 3.4.2　无序

无序是由一个单位基元内的两个或多个位点上的原子或原子团随机分布引起的，静态无序导致了包括部分原子在内的平均结构。一个典型的羰基簇例子是 $Fe_3(CO)_{12}$，在一个扭曲的二十面体的羰基配体中，Fe 原子组成的两个三角形相互交叉重叠构成一个六芒星形。与 $Fe_3(CO)_{12}$ 中 Fe 原子的无序排列不同，$Ru_3(CO)_{12}$ 中的 3 个 Ru 原子在 CO 配体组成的立方八面体壳中组成了一个三角形（图 3.8）。

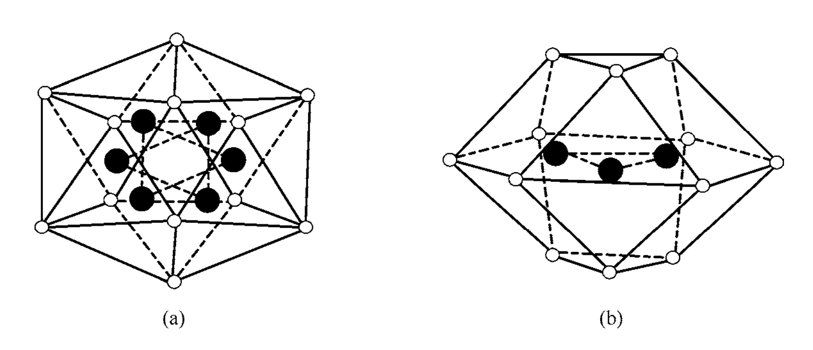



图 3.8　（a）$Fe_3(CO)_{12}$ 的无序结构；（b）$Ru_3(CO)_{12}$ 的有序结构

另一种类型的静态无序是替代无序，即一个化合物中的某些位点由任意比例的不同原子组成。例如，在高核三金属羰基簇$[Au_6Pd_6(Pd_{6-x}Ni_x)Ni_{20}(CO)_{44}]^{6-}$中，仅在某些晶体学位点上是 Pd、Ni 双金属替代无序的。X 射线衍射结果显示该原子簇包含 7 种不同的晶体，在每一种晶体中，有 6 个位点总是被 Ni 和 Pd 占据。其中，Pd、Ni 双金属替代无序部分（$Pd_{6-x}Ni_x$）中 $x$ 的范围为 2.1～5.5。

动态无序是一种稍微不同的现象，它涉及固体状态下部分结构的快速旋转。在低温下，快速旋转可以被阻止，从而可以缓解动态无序。虽然无序问题可能不会影响被关注部分的结构，但是 X 射线衍射是一种“要么全有要么全无”的技术，所有的组分都对最终的图谱有影响。因此，为了得到准确的结果，必须对整个结构进行精确的建模。

生长得到一个非常大的单晶簇通常很难，因为大的原子簇往往接近球形，可以在几乎任何方向聚集，这不利于结构的长程有序。而且，在溶液中还可能形成非常相似的原子簇混合物，这进一步加剧了获得大单晶簇的难度。随着原子簇尺寸的增大，将会直接形成金属核。随着该领域技术的不断进步，可以采用高分辨透射电子显微镜（HRTEM）来观察原子簇。

### 3.4.3　中子衍射

因为 X 射线是电子散射，所以在重原子存在下，X 射线晶体学鉴定轻原子的灵敏度不高。在 X 射线晶体学中，重原子的信号很强，而轻原子（特别是氢，它只有一个电子）的信号很弱，容易被“噪声”掩盖。尽管有机化合物中大多数氢原子的出现位置可以预测，但是金属簇中的氢化物配体可能出现在金属核及其周围的任何位置。虽然通过对金属-金属键长的仔细分析可以解决这一问题，但是通过中子衍射来推断氢化物配体的位置更加有利。中子衍射类似于 X 射线衍射，但使用的中子束来自原子核而不是电子。在中子衍射图中氢原子能够清晰地显示出来。然而中子衍射绝不是一种常规技术，它不仅需要一个核加速器来产生中子束，而且要求晶体要足够大以便能够补偿低通量的粒子。如图 3.9 所示，中子衍射表明 $Rh_{13}H_2(CO)_{24}$ 中氢配体处在立方八面体簇表面上四方锥体的半间隙处。

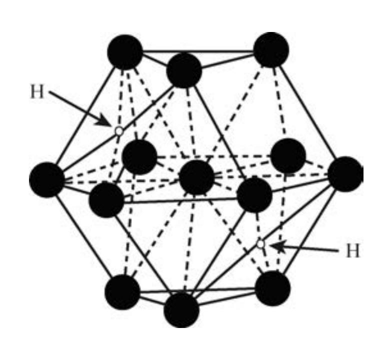


图 3.9　$Rh_{13}H_2(CO)_{24}$ 的中子衍射结构

# 3.5　其他表征技术[1-3]

## 3.5.1　电子顺磁共振谱

电子顺磁（或自旋）共振（EPR 或 ESR）与核磁共振相似，这两种技术都涉及自旋的逆转。然而，电子顺磁共振处理的是未配对的电子而不是原子核。它用于确定一个未配对电子在原子簇中的分布，并为羰基簇中金属-金属键的离域性质提供了直接证据。因为电子顺磁共振只能适用于顺磁性化合物，所以它可以看作是核磁共振谱的补充，但由于绝大多数羰基簇都是反磁性的，所以电子顺磁共振很少被用到。

## 3.5.2　紫外-可见光谱

紫外-可见光谱可用于研究簇状化合物，因为几乎所有的原子簇都有很强的颜色。一般来说，随着核的增加，原子簇的颜色会增强。例如，$Os_3(CO)_{12}$ 是浅黄色，$Os_5C(CO)_{15}$ 是橙色，而 $Os_6(CO)_{18}$ 是黑色。这是因为随着成键和反键分子轨道的增多，前线轨道间隙会减小。同样的道理也解释了为什么在元素周期表同一族中随着原子序数增大，相关化合物的颜色会变浅，如 $Co_4(CO)_{12}$ 是黑色，$Rh_4(CO)_{12}$ 是红色，而 $Ir_4(CO)_{12}$ 是黄色。这是因为随着金属-金属键的增强，前线轨道的间隙会增加。然而，紫外-可见光谱所提供的结构信息是相当有限的，它最大的用途是追踪反应，因为吸收带的出现和消失非常明显。此外，紫外-可见光谱还被用来验证在表面吸附的物种与溶液中的物种是否相同。

## 3.5.3　穆斯堡尔谱

穆斯堡尔谱是检测核基态与亚稳态激发态之间的伽马射线共振。它对 s 轨道电子密度非常敏感，因此可以在不同的键合环境中清楚地区分原子。穆斯堡尔谱的主要优点是能够检测粉末样品，所以样品不需要溶解或形成单晶。然而，只有很少的原子核的核衰变过程适合穆斯堡尔谱。就原子簇化学而言，只有 $^{57}Fe$ 和 $^{197}Au$ 是适合的。

## 3.5.4　拉曼光谱

固体样品的拉曼光谱提供了关于原子簇中氢配体键合模式的有用信息，末端

氢和桥接氢-金属键的峰分别在（1900±300）$cm^{-1}$和（1100±300）$cm^{-1}$处，它们在拉曼光谱中的吸收峰通常比在红外光谱中更强。金属-金属键在拉曼光谱中表现出强烈的吸收带，例如，1976 年的研究报道指出 $Co_4(CO)_{12}$ 的丙酮溶液有两个拉曼吸收峰，分别在 250$cm^{-1}$ 和 185$cm^{-1}$ 处。结合红外光谱研究，拉曼光谱还可以用来评估金属键之间的力学常数。例如，拉曼和红外光谱研究表明 $Ir_4(CO)_{12}$ 和 $[Fe(CO)Cp]_4$（$Cp = C_5H_5$）的金属键力学常数分别为 1.69mdyn/Å（ldyn = $10^{-5}$N）和 1.3mdyn/Å。与 $Os_3(CO)_{12}$ 中的 $f$(Os—Os)（0.91mdyn/Å）相比，$Ir_4(CO)_{12}$ 中的 $f$(Ir —Ir)值似乎要大得多。这种差异或许反映了 $Ir_4(CO)_{12}$ 中力场更为复杂。这说明随着原子簇尺寸的增大，计算相互作用常数时力学场的复杂性也应该被考虑进去。金属键振动引起的高强度吸收峰通常是金属框架中电子跃迁内部或附近的辐射会通过共振机理导致拉曼散射增强。然而，这种电子吸收的一个缺点就是会导致样品分解。通过旋转样品，可以减缓样品的分解。

## 3.6　簇表面类比法[1]

金属表面的物质，如金属羰基簇类化学中的配体（CO、$H_2$ 和不饱和有机化合物等），在许多多相催化过程中都是非常重要的。然而，实际发生在分子水平的表面化学并不是很清楚。于是，人们提出了离散的分子过渡金属簇作为金属表面的模型。因此，原子簇可以精确模拟化学吸附在金属表面的有机小分子。

图 3.10 显示了密堆积金属表面和各种金属簇框架的相似之处。基于配体键合到原子簇的方式，底物和不同的表面位点，如台阶、扭结、顶点、边和面等，可能的结合方式是可视化的。从分子簇中获得的高分辨光谱数据可以与直接从金属

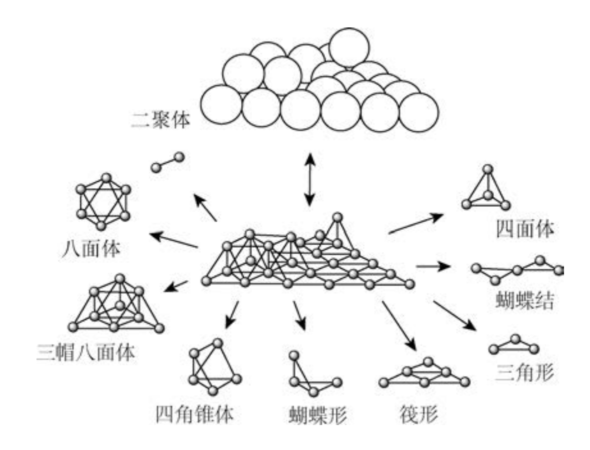



图 3.10　密堆积金属表面和各种金属簇框架

表面获得的低分辨光谱数据进行比较。虽然直接从金属表面获得的数据缺乏足够的分辨率来明确地描述表面上成键模式，但与分子簇中获得的高分辨光谱数据进行比较通常有助于成键模式的区分。

在模拟表面反应中，原子簇具有相当大的优势，因为它们具有多种空间排列的配位点。除了垂直和相对的配位点外，原子簇还可以在相邻的原子上拥有平行位点，这使得底物可以桥连两个或更多的位点，甚至可以在一个金属中心进行配位，而在另一个金属中心进行反应。

# 第 4 章　羰基金属的生产、应用与毒性

## 4.1　羰基金属的工业化生产[4-8]

羰基金属作为过渡金属与 CO 所形成的配合物，既可以是仅含 CO 配体的均配体，如 $Ni(CO)_4$、$Fe(CO)_5$，也可以是更为普遍的含多个配体的羰基金属配合物，如 $Fe(NO)_2(CO)_2$、$IrCl(CO)[P(C_6H_5)_3]_2$、（$CH_3C_5H_4$）$Mn(CO)_3$ 等。羰基金属配合物有许多种，但它们都来源于二元羰基金属母体配合物，即$[M(CO)_n]^Z$。二元羰基金属母体配合物有电中性、阴离子和阳离子三种，其中电中性二元羰基金属配合物主要有 $V(CO)_6$、$Cr(CO)_6$、$Mo(CO)_6$、$W(CO)_6$、$Mn_2(CO)_{10}$、$Fe(CO)_5$、$Ru_3(CO)_{12}$、$Os_3(CO)_{12}$、$Co_2(CO)_8$、$Ni(CO)_4$ 等；阴离子及阳离子二元羰基金属配合物主要有 $[M(CO)_5]^-$(M = Mn，Tc，Re)、$[V(CO)_6]^-$、$[Co(CO)_4]^-$、$[M(CO)_4]^{2-}$(M = Fe，Ru，Os)、$[Ti(CO)_6]^{2-}$、$[M(CO)_6]^+$(M = Mn，Tc，Re)及$[M(CO)_6]^{2+}$(M = Fe，Ru，Os)等。

自从 1890 年 Ludwig Mond 合成出羰基镍以来，人们已合成出多种羰基金属配合物，不过，除羰基铁、羰基镍可由金属铁或镍与 CO 直接羰化合成外，其他羰基配合物的合成通常须采用“还原羰化”工艺，由它们的金属盐或氧化物在高压合成釜中与高压 CO 反应来制备。下面介绍几个具有代表性的典型羰基金属的合成工艺。

### 4.1.1　羰基镍的生产

工业化羰基镍的合成工艺按照压力可以分为三种：常压法（$P$≤1.96kPa）、中压法（1.0MPa≤$P$＜7.0MPa）和高压法（7.0MPa≤$P$＜25MPa）。以英国 Clydach 国际镍公司羰基镍精炼厂为代表的常（低）压羰基法始于 1902 年，它是采用常压或低压（2MPa）的 CO，在低温下与硫化处理的金属镍反应来合成羰基镍。常压羰基法的优点是工艺简单，合成的羰基镍不需要冷凝和精馏提纯，但该工艺对原料成分要求严格（其中铁含量低于 0.3%，钴含量要求也很低），合成效率也较低。虽然 Clydach 国际镍公司于 1973 年对多膛挥发器进行了技术改造，由隧道窑代替多膛挥发器，镍的提取率也仅接近 95%。

中压羰基化合成是加拿大 INCO 公司铜崖精炼厂于 1973 年首先采用的，他们利用转动釜进行中压羰基化合成，羰基化压力为 7MPa，温度为 180℃，其镍的提

取率达到 95%。中压羰基化合成工艺先进，自动化程度高，不但合成速度快，而且镍的提取率也高。不过该技术对设备要求高，尤其是转动釜技术复杂，目前国内不能制造。

德国巴斯夫（BASF）是第一家采用高压羰基法精炼镍的工厂，它们将颗粒状态的冰镍在 200℃和 20MPa 的条件下，经过 3 天的处理，镍的提取率达到 95%以上。目前俄罗斯北方镍公司及国内中国核工业国营八五七厂也都采用高压羰基化合成技术。俄罗斯北方镍公司采用阳极电解残料和其他含镍的废料，经过水雾化获得的活性原料，在温度 280℃、压力 25MPa 下进行高压羰基镍合成，镍的提取率高达 96%。国内中国核工业国营八五七厂是利用金属镍及含镍的废料经过水雾化获得的活性原料，在温度 150～180℃，压力 15～20MPa 条件下进行高压羰基镍合成。高压羰基法具有对原料的适应性强、合成速度快、提取率高、有利于贵金属回收、设备容易制造、操作简单及工程造价低等优点。

在多年学科发展积累基础上，中国科学院兰州化学物理研究所（以下简称中科院兰州化物所）成功发展出较已有方法更为高效的常压法羰基镍生产技术。该技术在吉林吉恩镍业股份有限公司建设的 2000t/a 羰基镍生产线上得到了应用，生产效率较已有工艺显著提高，从而实现了我国羰基镍生产技术的重大突破，使我国在这一领域一举走到国际前列。

### 4.1.2　羰基铁的生产

目前世界上能够生产羰基铁的国家为数不多，仅有德国、俄罗斯、美国和中国，羰基铁的合成均采用高压法（18.0～25.0MPa）。工业上以海绵铁块（铁约占 95%）或氧化铁磷作为合成原料，经球磨磨成粉状，然后在氢气气氛下进行还原，装入合成反应釜，一氧化碳气体经高压压气机加压导入反应釜，同时给釜体加热，发生合成反应，生成羰基铁并经减压冷却为液体，其工艺流程如图 4.1 所示。

目前，中压法生产技术是新材料领域的重点研究方向。中科院兰州化物所同吉林吉恩镍业股份有限公司联合开发中压法羰基铁生产技术，实现了千吨级羰基铁生产并正在建设 5000t/a 的生产线。与高压法相比，中压法生产羰基铁的合成压力为 8.0MPa，仅为高压法的 1/3，合成速度 60h/釜，而高压法需要 120h/釜，铁的转化率大于 75%，而高压法仅为 65%左右。另外，中压法生产技术中，辅助原料 CO 不仅能够接近 100%循环利用，而且采用的是节能循环模式。因此，中压法羰基铁生产技术不仅能够降低设备制造成本，提高产能，有利于规模化，而且生产过程中的能耗低，原料能够充分利用，其生产成本远远低于高压法的生产成本。

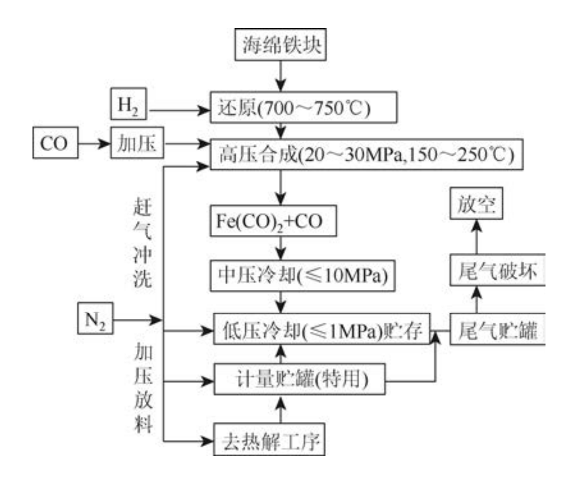



图 4.1　羰基铁高压合成工艺流程

### 4.1.3　羰基钨的生产

羰基钨是以钨盐 $WCl_6$ 为原料，采用“还原羰化”工艺来制取的，其反应反应式为

$$WCl_6 + 3Zn + 6CO \xrightarrow{\text{醚}} W(CO)_6 + 3ZnCl_2$$

在 CO 压力为 5MPa、温度为 50～80℃的条件下反应 3h，羰基钨的合成率为 85%。

### 4.1.4　羰基锇的生产

羰基锇是以 $OsO_4$ 为原料，与 CO 在 175℃下直接反应生成，其反应反应式为

$$3OsO_4 + 24CO \longrightarrow Os_3(CO)_{12} + 12CO_2$$

## 4.2　羰基金属的应用[4, 6, 8, 9]

羰基金属在催化反应和新材料的合成与制备中有着十分重要的应用，许多羰基金属及其衍生物本身就是重要的化工原料和催化剂。羰基金属在催化中的应用将在本书后续章节中进行详细介绍。此外，由于羰基金属一般都极不稳定，它们在较低温度下极易挥发（或升华）并解离，因此在新材料领域有着重要的应用。

羰基金属作为过渡金属与 CO 所形成的配合物在较低温度下极易挥发（升华）和解离，由于这些反应是在原子量级上进行的，因此通过控制羰基金属的解离方式及解离温度、时间与气氛，可制备出包括零维（纳米、微米级颗粒材料）、一维

（针状及丝状材料）、二维（薄膜材料）和三维（丸、包覆、梯度及空心材料）材料在内的多种金属（合金）、氧化物、氮化物、碳化物、硫化物等功能材料。这些功能材料在电子、化工、能源、机械、航空、航天及国防等领域中有着广泛的应用前景和极大的市场。

人们利用羰基金属配合物已成功精炼出铁、镍、钨、钼、钴、铬、钒等多种金属。其中，羰基法精炼镍和铁无论是产业化还是产品开发都已非常完善。

### 4.2.1　羰基镍的应用

羰基镍的生产以加拿大的生产规模最大，其工艺先进、成本低、质量稳定，产量和出口量均占世界第一，其次为英国、美国，而俄罗斯生产的种类和品种多、用途广。2013 年全球羰基镍行业产量为 26.74 万 t，2017 年为 36.41 万 t，同比 2016 年增长 8.78%。2013 年全球羰基镍行业需求量为 26.01 万 t，2017 年为 35.84 万 t，同比 2016 年增长 9.23%。中科院兰州化物所成功开发出常压法羰基镍生产技术并在吉林吉恩镍业股份有限公司建设的 2000t/a 羰基镍生产线上得到应用，使得我国在羰基镍生产方面走到了国际前沿。

羰基镍是许多高技术产业和新材料的重要原料。羰基法精炼镍工艺，是由 Larlger 和 Mond 于 1898 年发明的，该工艺利用了羰基镍在低温下容易分解的特性。当把羰基镍蒸气加热到 180～300℃时，羰基镍立刻就分解成金属镍和一氧化碳气体。利用羰基化合物在不同设备、不同热分解条件下的热解，可以制备出性能各异、形状不同的多种产品，如生产高纯金属镍丸、金属粉末、合金粉末、包覆粉末、泡沫镍及纳米镍粉等产品。羰基镍化合物热解最大尺寸可以制成镍丸，其直径可达几毫米，最小尺寸可达纳米级，最常见的是微米级粉末。羰基法不但可以制备出多组元的复合粉末，而且可以制备出包覆粉末；在制备薄膜及梯度材料方面，羰基法也有着独特的优势。由于羰基镍粉末表面高度发达，并具有极高活性，因此羰基镍在镍-氢电池、合金钢、粉末冶金、超微过滤器、催化剂、隐身材料及电子信息等领域获得了广泛的应用。

由于羰基法制备的具有特殊结构状态的产品具有优良的物理和化学特性，因此它们是许多领域，尤其是高技术产业的重要原料。

1）羰基镍及其衍生物的应用

目前的研究表明，羰基金属的配合物及衍生物有千余种，如常见的羰基金属配合物{$Ni(CO)_4$、$Fe(CO)_5$、$[Co(CO)_4]_2$}、贵金属的羰基化合物及其衍生物等。羰基金属化合物在化工行业中具有重要的应用，如催化剂等。液体的羰基镍及其衍生物具有优良的催化性能，是合成橡胶、树脂及丙烯酸的催化剂。目前，已经合成出几千种羰基配合物及其衍生物，是化学工业不可缺少的化工原料。

2）镍丸的生产

用羰基法可生产直径 8～10mm 的镍丸。其化学成分一般为：Ni 99.5%，C 0.01%，Fe 0.01%，Cr 0.001%，S 0.001%，Co 0.0005%，Pb 0.0001%，As 0.0001%。由于镍丸的纯度高，不含有害杂质（磷、铅、锌等），也几乎不含钴元素，因此是核工业中的重要材料。镍丸具有快速熔化的特点，是炼制不锈钢、高温合金及其他高级合金钢的优秀原料。高品质的镍丸也是制备高质量硫酸镍的原料。此外，羰基镍丸（含硫和不含硫）还可用于电镀及合金元素的添加剂。

3）羰基金属粉末、合金粉末及包覆粉末

利用羰基法制备的微米级羰基镍粉末（如 255 型、287 型）、纳米级羰基镍粉末、羰基铁-镍合金粉末及包覆粉末等，是发展能源材料、电子材料、冶金材料、隐身材料及屏蔽材料的必需产品。其中，羰基镍粉末在电池行业用量最大。

羰基金属粉末、合金粉末及包覆粉末主要应用在粉末冶金行业中。其中羰基镍、铁金属粉末在注射成型制品中占据主导地位，它们在高密度金属钨弹头、高性能硬质合金、隐身材料及活化烧结中也是不可替代的原材料。

4）金属薄膜

利用羰基金属气相沉积法可以制备金属薄膜，这些金属薄膜在传感器、光学仪器及装饰材料方面应用广泛。

5）泡沫镍

利用羰基金属气相沉积法可以制备活性较高的泡沫镍及镍毡。利用羰基镍作为原料除了在经济上具有明显的优势外，还具有极好的涂覆能力，既可以做到对极细孔径材料又可以做到对较厚板材在整个厚度上均匀沉积镍层。利用羰基法制成的泡沫镍作为电极，其电化学容量可提高 10%。

6）镍基复合材料

利用羰基镍气相沉积的方法，可以在各种粉末基体的表面包覆一层高纯镍。包覆粉末的基体可以是金属及氧化物和碳化物（Al、Zr、$Al_2O_3$、SiC、WC 等），也可以是非金属（石墨、金刚石、云母等）材料及纤维材料（如镍碳纤维、尼龙、玻璃纤维等）。采用此方法制备的复合材料广泛应用于热喷涂、金属陶瓷添加剂、粉末冶金、航空航天及电子对抗等高科技领域。

### 4.2.2　羰基铁的应用

2013 年全球羰基铁产能为 3.50 万 t，2017 年增长至 6.67 万 t，同比 2016 年增长 16.33%。2013 年全球羰基铁产量为 2.30 万 t，2017 年增长至 4.67 万 t，同比 2016 年增长 18.82%。德国 BASF 公司生产的羰基铁产品质量最好，具有标准制定权和定价权，处于全球羰基铁市场垄断地位。韩国羰基铁生产商较少，近年来韩

国羰基铁的年需求量增长较快。随着我国科学技术的进步和社会经济的迅速发展，羰基铁在国内的应用范围不断扩大，国内开始羰基铁生产的研究，并最先以中国核工业国营八五七厂投产，随后中国开始了羰基铁的生产。中科院兰州化物所同吉林吉恩镍业股份有限公司联合开发中压法羰基铁生产技术，实现了千吨级羰基铁生产并建成 5000t/a 的生产线。

羰基铁产品的主要应用包括以下几个方面。

1）传统粉末冶金及注射成型

传统粉末冶金中的高密度合金，需要采用活性较大的铁粉作为烧结中的液相，形成较为连续的黏结相，抑制脆性相的产生，从而获得高致密度或全致密的高性能产品。军工项目中主要用于替代已经被禁止的贫铀材料来生产穿甲弹弹芯、永不磨损高密度手表零件等。注射成型工艺中对最大粉末填装量要求很高，因此衡量粉末的标准中的松装密度要求很高。然而粉末粒度越小，越容易发生拱桥现象，松装密度越小。

2）铁粉芯

羰基铁因为具有粒度小（10μm 以下）、活性大，所以具有在高频和超高频下的高磁通率，也被广泛应用于制造磁性材料，在制作高频铁粉芯中有不可替代的作用。美国 Micrometals 公司是该领域内的标准制定者，该公司很多产品都是基于德国 BASF 公司提供的羰基铁制造的。

3）金刚石工具

传统高性能金刚石工具采用成本昂贵的钴粉作基体。最近的研究和生产表明使用羰基铁减少钴粉用量，金刚石工具也能达到相当高的性能。此外，对于传统的铁基金刚石工具，使用羰基铁能提高基体对金刚石的把持力，提高基体的耐磨性能。

4）金刚石触媒

羰基铁还可以用作合成金刚石的触媒。目前国内有不少厂家在用羰基铁合成高品级金刚石。

5）营养补铁

美国 ISP 公司的羰基铁已经正式被美国食品药品管理监督局认可，可直接添加到食品中作为铁元素补给。目前的数据表明，羰基铁被人体吸收率超过 80%，远远超出目前使用的化合物铁补给物。同时，羰基铁的使用也不会造成铁元素摄入过量的中毒。国内还没有资料表明政府已经允许羰基铁作为营养补铁使用。

6）微波吸收材料

根据资料表明，20 世纪 90 年代以后，对羰基铁吸波材料的研究非常迅速，从而推动了羰基铁在国防领域的应用。羰基铁包云母粉、铁包玻璃珠、铁包玻璃纤维等新型复合吸波涂料——隐身材料，目前已大量使用于隐形飞机、隐形舰艇、导弹等军用产品的外表吸波涂层。

7）农牧业领域

利用超微铁粉可以进行磁优选良种，使其快速发育，提高单位面积产量。美国曾采用此法优选草籽，提高牧草产量和增大种植面积。

## 4.3　羰基金属的环境与毒性问题[6, 9-12]

羰基金属合成的工艺流程具有高度危险性，主要表现在以下几个方面：

（1）高压、高温。

（2）气体原料的危害。一氧化碳气体是合成羰基金属配合物不可缺少的原料，无色透明，有剧毒，空气中最高允许浓度为 30mg/m$^3$；容易在空气中爆炸，爆炸下限为 12.5%。硫化氢气体是羰基镍配合物进行合成反应的催化剂，能够加速羰基镍配合物合成反应速率。硫化氢在低浓度时具有臭鸡蛋气味，有剧毒、易燃，与空气混合能形成爆炸性混合物，遇明火、高热能引起燃烧爆炸。因此，在使用硫化氢气体时一定要遵守安全操作规则，避免事故发生。

（3）羰基配合物的危害。羰基镍配合物是剧毒的化合物，长时间吸入含有低浓度羰基镍的空气时，人的嗅觉就会钝化。人体主要经呼吸道染毒，也可经皮肤吸收。羰基镍配合物在临床上可对人体带来急性和慢性中毒的危害。当浓度为 0.0035mg/L 时，人体就能感觉到羰基镍配合物的嗅味。在吸入低浓度的羰基镍配合物蒸气后，通常除呼吸道受到刺激外，还会产生头晕、头疼等症状。在较严重的病例中则会产生胸部紧张、恶心、有时呕吐、倦怠、发汗、呼吸困难等中毒症状，并伴有虚脱的现象。当吸入高浓度的羰基镍配合物蒸气后，头的前额部分呈现长时间的剧烈疼痛。一般认为是体内吸收的镍化合物所致。若同时吸入羰基镍配合物和一氧化碳的混合物，人会立刻失去知觉。在进入中毒的第二阶段时，会发生喘息，左右肋部感觉压力，抚摸时感觉疼痛，并产生干咳、呼吸困难、失神、昏睡等症状。在较重症状时，心脏的衰弱增强，能出现抽搐痉挛，并产生肺水肿及特有的肺炎，如不经医治，在 10～14 天内，患者在类似于窒息性毒气的作用下死亡。世界上每一个国家，对于羰基镍配合物在空气中的允许浓度标准也不统一，中国于 1979 年制定羰基镍配合物的安全标准，规定羰基镍配合物在空气中的最高允许浓度为 0.00014ppm（0.001mg/m$^3$）。

五羰基铁配合物是不稳定的易燃性化合物，能自然，与氧化性化合物激烈反应。五羰基铁配合物的毒性级别为 4，急性毒性为 $LD_{50}$ 12mg/kg（兔经口）、240mg/kg（兔经皮）、22mg/kg（豚鼠经口）。德国于 1975 年规定，羰基铁车间的空气中五羰基铁配合物含量不高于 0.8mg/m$^3$，目前我国无与此相关的卫生标准。

由于羰基金属属于易燃易爆及毒性很强的危险化工品，所以羰基金属的生产

车间安全及周边环保极为重要。在合成羰基金属的过程中，因为一些原料或者羰基配合物具有毒性，特别是羰基镍配合物，不但是剧毒物质，而且是易燃易爆物质，所以生产羰基金属的工厂制定了极为严格的安全及环境保护操作制度。为了保障安全生产，设计的工艺流程必须符合安全环保需求。此外，羰基配合物的贮存及精馏提纯需要单独的隔离空间。羰基金属合成中往往需要高的压力，所以压力容器必须符合化工三类容器设计的要求，设备要按照易燃易爆、剧毒化工设备安全的标准要求进行设计；管线的连接必须采用法兰连接，杜绝螺纹连接。车间应有强大的送风及排风系统。特别是对于羰基镍和羰基铁的合成车间，要求车间内空气换风次数每小时达到 6～10 次，确保车间内羰基镍和羰基铁的浓度低于 $1\times10^{-9}mg/m^3$。车间的排放气体经过焚烧炉燃烧消毒后排放，保证环境安全。车间需要设置灵敏的羰基金属及一氧化碳检测仪（灵敏度达到 ppb 级，即 $10^{-9}$ 级），一旦有羰基配合物泄漏浓度超标就立即报警，连锁启动安全设施。羰基金属合成工厂的工作人员要进行技术培训，成绩合格者才能够进入车间工作。设立专门的医疗组，一旦发生中毒事故患者能够及时得到医治。

# 参 考 文 献


[1] Dyson P J，Mclndoe J S. Transition Metal Carbonyl Cluster Chemistry. London：Gordon and Breach Science Publishers，2000：7-23，25-59，67-87.

[2] Chini P，Heaton B T. Tetranuclear carbonyl clusters//Boschke F L. Inorganic Chemistry Metal Carbonyl Chemistry. Berlin Heidelberg：Springer-Verlag，1977.

[3] Kettle S F A. The vibrational spectra of metal carbonyls//Boschke F L. Inorganic Chemistry Metal Carbonyl Chemistry. Berlin Heidelberg：Springer-Verlag，1977.

[4] 柳学全. 羰基金属的性质、制备及在功能材料中的应用. 第六届中国功能材料及其应用学术会议论文集，2007 增刊，38：2931-2933.

[5] Mond L，Langer C，Quincke F. J Chem Soc，1890，57（2）：749-753.

[6] 滕荣厚，赵宝生. 羰基法精炼镍及安全环保. 北京：冶金工业出版社，2017.

[7] 滕荣厚. 中国有色冶金，2006（3）：17-23.

[8] 贾成厂，柳学全，李一. 金属世界，2014（1）：18-23.

[9] 聂俊辉，李一，贾成厂，等. 粉末冶金工业，2008，18（2）：46-53.

[10] Wiseman L G，王永慧. 有色冶金，1992（2）：6-14.

[11] 堀口博. 公害与毒物、危害物（无机篇）. 北京：化学工业出版社，1981.

[12] 周忠之. 化工安全技术. 北京：化学工业出版社，1993.

# 第　二　篇

# 引　言

羰基合成化学是建立在羰基合成、羰基化反应、羰基化合物基础上，既蕴含共性特征又特色鲜明的学科领域。羰基合成（oxo synthesis），又称氢甲酰化（hydroformylation），是指将合成气加成到烯烃的 C═C 键上生成醛类产物的过程。随着催化化学的发展，羰基合成的概念也发生了变化，如其与羰基化反应（carbonylation）有了一定的重叠，同时羰基的来源也得到了扩充，除了传统替代物，如甲酸、甲酸酯等羰基源外，以 $CO_2$ 作为羰基源的羰基化反应也得到了广泛的关注。

羰基化合物是极为重要的一类有机化合物，理解羰基化合物的化学性质是了解许多化学过程和生化过程的前提。酮类化合物作为重要的含羰分子，化学性质活泼，是有机合成的重要中间体。酮易与氢氰酸、羟胺、醇等发生亲核加成反应，还可以发生缩合反应及 Wittig 反应等，也可以被还原成醇等。受羰基的极化作用影响，在碱性条件下，分子结构中有 $\alpha$-H 的酮可发生卤代反应。

羧酸酯及含氮羰基化合物是羰基化合物的重要代表，在传统的合成工艺中，这些化合物的合成分别需要使用危险的有毒氰化物和光气，鉴于在环境保护和安全生产操作方面日益严格的要求，这些传统的合成工艺和路线正在迅速被新的合成路线和技术所取代。开发和研究羧酸酯及含氮羰基化合物的催化合成方法，能帮助实现在产生更少废弃物、消耗更少能源、最大程度减少对环境影响的前提下，完成这些化合物的高原子经济性生产，这也是羰基化学的重要研究方向之一。

# 第 5 章　氢甲酰化反应

## 5.1　氢甲酰化反应概述

1938 年，德国鲁尔化学（Ruhrchemie）公司的 Otto Roelen 在研究费-托反应时，意外发现使用含有钴、钍和氧化镁的催化剂，乙烯与 CO 和 $H_2$ 的反应不仅产生了烷烃，还有丙醛和二乙基酮产生，即所谓的 oxo 产品[1-3]。随后，Otto 将这一反应称为羰基合成，这一名称作为氢甲酰化的代名词一直沿用至今[4-6]。在第二次世界大战后，这一工艺应用潜力立即得到了认可。经过半个多世纪的发展，氢甲酰化过程已成为当今产品产量最大的均相催化过程，全球每年有超过 1000 万 t 的不同链长的脂肪醛是通过氢甲酰化方法生产出来的[7]。直到现在，氢甲酰化反应仍然是学术界和工业界一个重要的研究方向。

## 5.2　碳碳不饱和键的氢甲酰化反应

氢甲酰化反应主要是指 C—C 不饱和键的氢甲酰化，是过渡金属催化烯烃（炔烃）与合成气（氢气和一氧化碳的混合气）反应生成直链和支链醛混合物的反应过程，是典型的原子经济性反应[8]。如图 5.1 所示，烯烃与合成气反应生成比原料烯烃多一个碳原子的醛，产物为直链（linear）和支链（branched）的混合醛。几乎所有第Ⅷ族过渡金属，如钴、铑、钌、铂、铁、钯和锇的羰基配合物均具有氢甲酰化催化活性，但真正用于工业化的只有钴系和铑系催化剂。到目前为止，工业化催化剂基本上可以分为四个发展阶段，即羰基钴催化剂、叔膦配体改性的羰基钴催化剂、脂溶性铑-膦配合物催化剂、水溶性铑-膦配合物催化剂。

图 5.1　烯烃氢甲酰化反应

烯烃氢甲酰化的反应机理目前仍然没有定论，化学工作者对其中一些关键步骤已经形成了共识，本书以铑催化的端位烯烃的氢甲酰化反应为例，对机理过程

进行描述（图 5.2）[9]。催化物种 $HRh(CO)_3L_2$ 脱去一个 CO 配体生成具有空配位的中间体 $HRh(CO)_2L_2$，此活性物种的金属中心与烯烃碳碳双键配位并以 Rh-H 插入生成烷基金属化合物$(R')Rh(CO)_2L_2$，然后 CO 迁移插入到烷基与金属之间，再与氢气发生氧化加成，进一步发生还原消除得到产物醛，同时再生[Rh-H]物种并完成一次催化循环。

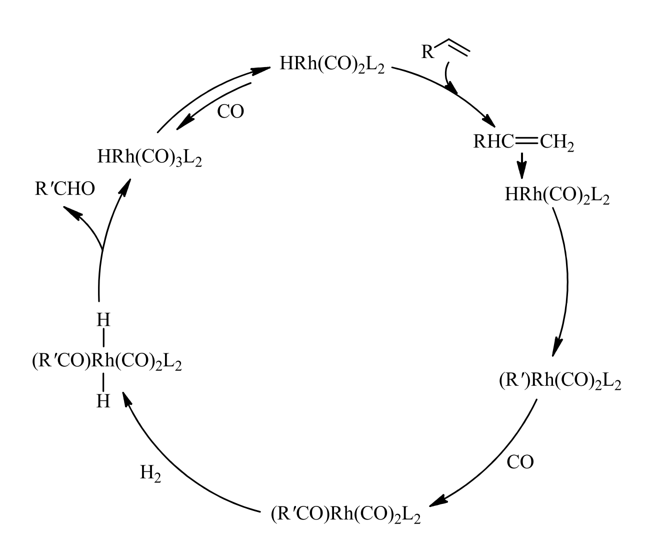



图 5.2　铑催化烯烃氢甲酰化反应的机理

在反应机理的基础上对氢甲酰化反应的动力学进行研究，有助于理解氢甲酰化反应的实质。但是，到目前为止准确描述氢甲酰化反应的动力学比较困难，因此人们主要是从反应的温度、合成气压力以及催化剂的浓度等因素出发对其表观动力学进行研究。未改性的催化剂 $Co_2(CO)_8$、$Rh_4(CO)_4$ 在高合成气压力下催化氢甲酰化反应的速率方程如下[10]：

$$v = k[\text{底物}][\text{催化剂}]\frac{P(H_2)}{P(CO)}$$

反应速率与催化剂浓度、烯烃（底物）的浓度以及氢气的压力成正比，而与 CO 的压力成反比。以未改性的羰基铑为催化剂、氢气压力为 3.3～12.6MPa、CO 压力为 4.0～17MPa、反应温度为 75℃，1-庚烯为底物的氢甲酰化反应中，氢气与羰基铑中间体的反应是决速步骤[11]。反应速率方程如下：

$$v = \frac{k[Rh][H_2]}{[CO]}$$

膦配体改性的铑催化剂催化的氢甲酰化反应，反应的动力学与反应条件、配体的类别以及底物的种类等多种因素有关，没有统一的反应速率常数。在研究三苯基膦改性的铑催化剂的动力学时，发现其速率方程取决于底物和膦配体的浓度，而与 CO 和 $H_2$ 的浓度无关[12]。

通过研究邻位取代的三苯基膦配体改性的铑催化剂催化过程的中间体，发现当膦配体使铑原子上的电子云密度降低时，反应的决速步骤将从“$HRhR(CO)L_2$ $(L = PPh_3)$生成”向“$RhR(CO)_2L_2[L = (p\text{-}ClPh)_3P$ 或$(p\text{-}CF_3Ph)_3P]$生成”转化[13]。因此在工业化生产中，反应底物碳链的长度和碳碳不饱和键的类型等不同，氢甲酰化反应的催化剂、条件及生产工艺也均不相同。

### 5.2.1 低碳烯烃的氢甲酰化反应

低碳烯烃一般是指碳原子数小于或等于 4 的烯烃，是重要的化工原料，主要通过石油裂解获得，被广泛用于塑料、纤维等精细化学品的生产。低碳烯烃的氢甲酰化反应在该类反应中研究最早，并且工业应用最为广泛。

#### 1. 乙烯氢甲酰化反应

乙烯氢甲酰化是目前工业上生产丙醛的主要方法。丙醛是一种重要的精细化工产品，主要用于生产正丙醇、丙酸、三羟甲基乙烷、丙醛肟等中间体，进一步生产醇酸树脂、农药除草剂和杀虫剂，还广泛用于生产涂料、塑料、饲料、轻纺、橡胶助剂等精细化学品。

在乙烯氢甲酰化反应中，选择恰当的催化剂体系是合成工艺和技术的关键[10]。随着催化剂的不断改进，乙烯氢甲酰化的生产工艺也经历了很大的变化。在 20 世纪 50 年代，工业上乙烯氢甲酰化主要采用羰基钴或叔膦配体改性的羰基钴作为催化剂，反应在高压条件下进行，被称为高压羰基合成法。70 年代中期，DP（Davy Power Gas）、JM（Johnson Matthey）和 UCC（Union Carbon Corporation，联合碳化物公司）三家公司联合开发了以 $HRh(CO)(PPh_3)_3$ 为催化剂的低压羰基合成法。UCC 于 1975 年采用此方法实现了工业化生产，年生产能力为 6.8 万 t[11, 12]。之后关于均相催化法进行氢甲酰化反应合成丙醛的研究主要集中在催化剂的改进和反应条件的选择上。

通过修饰铑催化剂的配体，可以制备出新的均相催化剂[13, 14]，还可以改变中心原子，制备出含有一个以上中心原子的新型配合物催化剂。当然，对以 $HRh(CO)(PPh_3)_3$ 为催化剂的乙烯氢甲酰化反应的研究也并未停止，主要集中于对合成丙醛的反应条件的研究。以 $HRh(CO)(PPh_3)_3$ 为催化剂时，反应生成丙醛的选择

性较高[15, 16]，其中催化剂浓度、进料比和流速对乙烯的转化率影响显著，因此选择合适的反应条件对获得高产率至关重要。在温度为 100℃、总压为 1MPa、$C_2H_4$∶CO∶$H_2$ 摩尔比为 1∶1∶1 的反应条件下，氢甲酰化反应的选择性高达 99.7%[17]。

在铑-膦催化体系中，对贵金属铑的回收、循环利用，对于降低工业化生产成本具有实际意义。因此在产品的分离、催化剂的回收方面所做的细致研究，对延长催化剂寿命、有效降低成本起到了有益的作用。例如，UCC 曾采用吸收剂分离产品与未反应的烯烃，将未反应的烯烃送回反应器循环使用[18]。埃克森美孚研究与工程（Exxon Research & Engineering）公司则用传统的 $HRh(CO)(PPh_3)_3$ 催化剂对含有 $C_2$～$C_5$ 烯烃、炔烃等多组分气体的原料直接进行氢甲酰化反应，从而可以得到多种醛的产品，使原有的只能用高纯度乙烯进行氢甲酰化反应的工艺得到了发展。

到目前为止，工业上采用的乙烯氢甲酰化合成丙醛的工艺还是均相催化过程。均相体系催化剂失活是无法避免的问题，有时候单釜反应还没有结束，催化剂就完全失去了催化活性，氢甲酰化反应也不例外。由于氢甲酰化反应已经在工业上大规模应用，因此对催化剂尤其是膦配体改性的铑系催化剂的失活机理的研究已经比较透彻。

膦配体改性的铑系催化剂失活的主要原因是在反应条件下膦配体的降解。在催化丙烯氢甲酰化反应中失活的具体过程如图 5.3 所示。首先膦配体降解生成 $C_3H_7PPh_2$，进而生成低活性的配合物($C_3H_7PPh_2$)—Rh，或者生成没有活性的以二苯基膦为桥基的双核配合物—Rh—$PPh_2$—Rh—；也可以从催化剂配合物的配位壳层消除 $OP(H)Ph_2$ 或 $OPPh_3$。通过控制反应条件，如温度、一氧化碳的压力以及各条件之间的关系或比例（如膦配体与铑的浓度比），可以抑制膦配体的降解，减少甚至避免催化剂的失活。

均相催化具有反应活性和选择性高等优点，但也存在催化剂与反应产物分离及催化剂回收困难等问题，这些问题使生产成本大大增加。为解决这一难题，人们尝试了均相催化剂固载化和多相催化的方法。多相催化法合成丙醛的研究是当今乙烯氢甲酰化反应发展的趋势和努力的目标，受到国内外的关注[19, 20]。与均相催化法相比，多相催化法最大的优点是催化剂与反应物料不必分离，受温度影响小。但目前存在的问题是多相催化剂对于氢甲酰化反应的活性、选择性不高。所以现在多相催化的研究集中在催化剂制备以及活性组分、助剂和载体的选择上，以期提高多相催化剂的活性和选择性。

通过添加助剂可以有效调节负载催化剂的性能，如在 $C_2H_4$、CO、$H_2$ 进料摩尔比为 1∶1∶1 的条件下，通过添加含硼助剂，所制备的 Rh-B/$SiO_2$ 催化剂可以使丙醛的选择性提高到 77%[21-23]。助剂的具体作用机理仍有待进一步明确，目前推测的原因是助剂的加入可抑制铑表面生成氢化反应的活性中心，从而相应提高了氢甲酰化反应的选择性。改变催化剂载体也是调变催化剂性能的有效

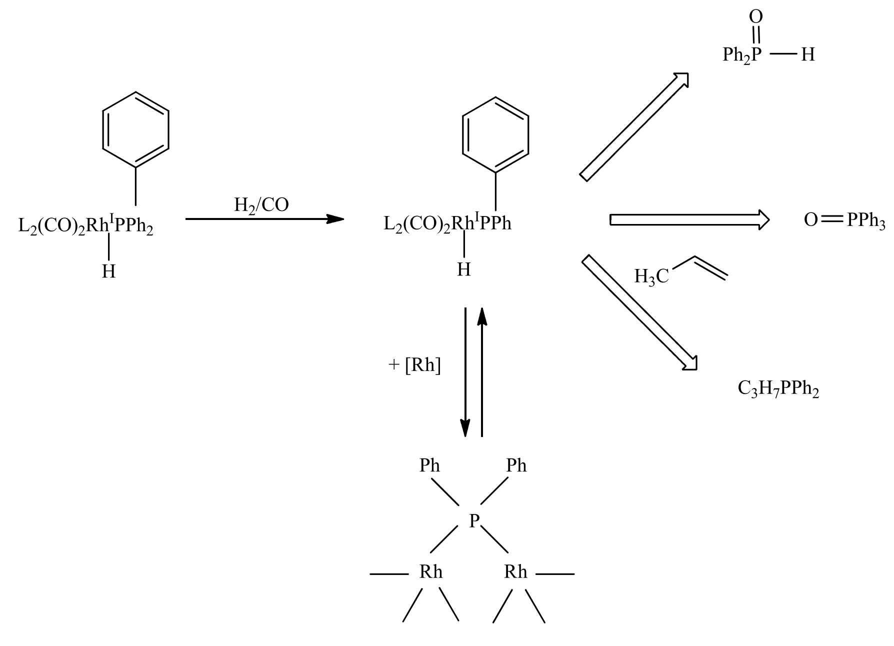



图 5.3　膦配体改性的铑系催化剂失活的可能机理

手段[24, 25]。使用三种不同的载体负载形成铑催化剂，以活性炭为载体时丙醛选择性最好，达到 51%，高于分别使用二氧化硅（41%）和 Y 型分子筛（16%）为载体时反应的选择性。如果多相催化剂的活性、选择性等问题得到解决，将使丙醛生产过程中催化剂成本大大降低，从而会极大地推动丙醛工业的发展。

### 2. 丙烯氢甲酰化反应

丙烯的氢甲酰化可以得到正丁醛和异丁醛，涉及区域选择性问题，因此对于丙烯氢甲酰化反应，其合成工艺需要在乙烯氢甲酰化合成工艺的基础上进一步改进，以有效调控反应的区域选择性。

均相催化体系是现今丙烯氢甲酰化反应的主流技术，具有浓度分布均匀、反应活性和选择性高、传热效果好等一系列优点。然而，与乙烯氢甲酰化反应类似，丙烯氢甲酰化反应也存在催化剂与反应产物分离困难、回收难度大和生产成本高等问题。因此，均相催化体系研究主要集中在催化剂回收、绿色催化等方向[26, 27]。

通过对高温（＞110℃）、低压（CO 分压＜68.9 kPa）状态下氢甲酰化催化剂稳定性的研究，发现可以用联二烯增加铑-有机膦催化剂的稳定性。催化剂是可溶性羰基铑-有机膦配合物，有机膦配体包括烷基膦、芳基膦、氨基膦、羧基膦或单/双/三有机亚磷酸酯。

烯烃氢甲酰化反应中的铑催化剂可以采用萃取的方法进行分离。例如，用螯

合剂的水溶液进行萃取，螯合剂选用一种不含磺酸基的水溶性聚合物，不会大量进入到有机相中，对铑有较好的萃取作用。

另外还可以利用载体性质对催化剂性能进行调变，并有利于催化剂回收。例如，一种以磺化三苯基膦-铑配合物为主的烯烃氢甲酰化制醛的负载型催化剂，在丙烯氢甲酰化反应中有较高的转化率和区域选择性，产物正、异构醛的比值较高。该催化剂由固体氧化物、磺化三苯基膦-铑配合物、磺化三苯基膦配体和离子液体组成。其中，固体氧化物为介孔分子筛、$SiO_2$、$TiO_2$、$\gamma$-$Al_2O_3$ 中的一种；磺化三苯基膦-铑配合物为一磺化三苯基膦-铑配合物、二磺化三苯基膦-铑配合物和三磺化三苯基膦-铑配合物中的一种；离子液体为 1, 1, 3, 3-四甲基胍乳酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐中的一种。催化剂各组分配比为固体氧化物 50wt%～90wt%、离子液体 8wt%～49wt%、铑 0.05wt%～2wt%、膦与铑的原子比为（3～200）∶1。

在水或可溶性溶剂，如醇（甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇）、酮（如丙酮、甲乙酮）或其他溶剂体系中，用第Ⅷ族金属钴、钌、铑或铱的配合物螯合膦配体制备的氢甲酰化反应催化剂，保留了均相催化剂活性高、选择性好和反应条件温和等优点，同时又具有产物和催化剂易于分离等优势。

金属簇合物在氢甲酰化反应中的应用研究具有重要的地位。在丙烯的氢甲酰化反应中，异核金属簇$[PhCH_2Me_3N][FeCo_3(CO)_{12}]$作为催化剂，在比较温和的条件下具有较高的活性和选择性。根据原位红外光谱实验结果，推测反应遵循图 5.4 所示的机理过程。异核金属簇在烯烃氢甲酰化反应条件下解离为 $Co_2(CO)_8$，进一步加氢解离生成 $HCo(CO)_4$，$HCo(CO)_4$ 作为催化活性中心催化烯烃的氢甲酰化反应。

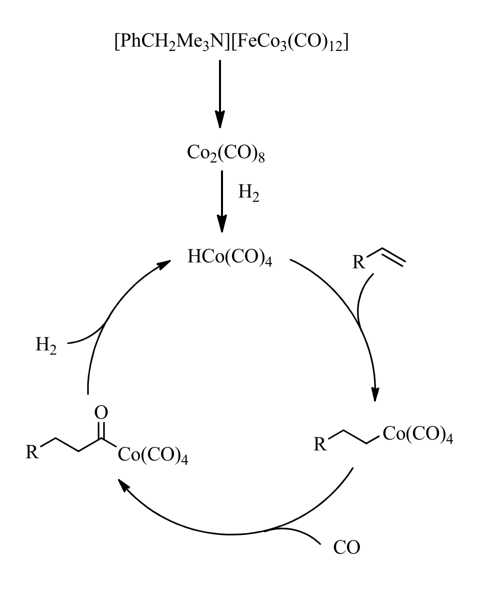



图 5.4　异核金属簇催化的烯烃氢甲酰化可能的反应机理

3. 丁烯氢甲酰化反应

我国的丁烯资源非常丰富，但是丁烯利用率比较低，专门针对丁烯氢甲酰化制戊醛的工业装置尚不多见。丁烯通过氢甲酰化反应合成戊醛，是一条有效利用丁烯的途径[28-31]。我国的戊醛需求量非常大，但其生产基本处于空白，一些必须以戊醛作为原料的企业只能依赖于进口或者自建小型生产装置生产。近几年戊醛需求量逐年递增，对于其下游产品的需求也呈现逐年递增的趋势，单纯依赖进口远远不能满足国内日益增加的需求量。因此，实现戊醛自主规模化生产，探索出一种适合我国发展的丁烯氢甲酰化的技术，对于促进我国经济和社会发展有着重大的实际意义[32, 33]，逐渐成为化学工作者重点关注的方向。

用于丁烯氢甲酰化反应的催化剂中心金属主要是第Ⅷ族的过渡金属，它们都能形成羰基化合物，但不同的金属活性差别很大[34]。研究表明，以钴、铑、铂、钌四种金属为催化剂的烯烃氢甲酰化反应的活性较高[35]。目前，工业化催化剂是基于钴和铑的化合物，铂和钌只用于实验室研究。烯烃氢甲酰化反应的反应条件选择及产物的分离技术已经有了各种不同的工业化方法，工业生产所用催化剂经过了由钴到铑、从无配体到有配体的发展，催化剂的每次变革都伴随着产物选择性及产率的提高，反应条件也更趋温和，产物与催化剂的分离也更为简便。氢甲酰化反应的工业化催化剂发展了四代，且都为均相体系：

（1）第一代催化剂：羰基钴催化剂或叔膦配体改性的羰基钴催化剂；

（2）第二代催化剂：低压铑-膦配合物催化剂；

（3）第三代催化剂：均相水溶性铑-膦配合物催化剂；

（4）第四代催化剂：铑/膦水溶性 $HRh(CO)(TPPTS)_3$ 催化剂。

第一代氢甲酰化催化剂发展于 20 世纪 50 年代，最早使用的钴催化剂为 $Co_2(CO)_8$[36]，为保证催化剂活性物种 $HCo(CO)_4$ 的稳定性，需要维持较高的合成气压力（20～30MPa），因此又称“高压钴法”。在该条件下，必须维持较高温度才能保证适当的反应速率[37]。为了使反应条件更温和并且进一步提高直链醛的选择性，在 60 年代又开发了以叔膦改性的羰基钴为催化剂的氢甲酰化工艺[38, 39]。该工艺大大降低了反应的压力，在增加对直链醛选择性的同时，催化剂的加氢性能增强，得到的产品主要为醇。

50 年代中期，人们逐渐认识到铑比钴的催化活性要高，未修饰的羰基铑催化剂对氢甲酰化反应的催化活性是钴的 $10^2$～$10^4$ 倍，反应可以在更低的温度和压力下进行，从而逐渐取代钴，成为氢甲酰化工业生产中的主要催化剂。以叔膦和叔砷取代的铑配合物为催化剂的烯烃氢甲酰化反应，具有优良的反应性能。在 20 世纪 70 年代中期，以这种改性的铑为催化剂的氢甲酰化反应实现了工业化应用，该过程反应条件温和，又称“低压铑法”。此工艺对直链醛具有高选择

性，所以很快在丁烯氢甲酰化反应中取代“高压钴法”而居于主要地位[40-43]。

### 5.2.2　高碳烯烃的氢甲酰化反应

高碳烯烃的氢甲酰化是合成高碳醛/醇的一个重要途径。由高碳烯烃氢甲酰化制得的 $C_8$～$C_{11}$ 醇和 $C_{12}$～$C_{17}$ 醇分别是增塑剂醇和表面活性剂醇，具有重要的工业应用价值。例如，以异壬醇为原料的增塑剂具有优良的抗热性能、绝缘性能和低挥发性能，因而受到消费者的欢迎，有取代传统增塑剂的趋势。但是我国增塑剂生产的产量和品质仍不能满足国内的需求[44, 45]。

高碳烯烃氢甲酰化制备高碳醛、醇的原料来自石化的副产品，随着我国炼油加工能力和乙烯生产能力的提高，已有包括 $C_4$ 烯烃在内的大量副产品资源可供利用。当前我国已经有了完整的丁烯齐聚技术，能为异壬醇的生产提供充足的原料，完全具备了由高碳烯烃氢甲酰化合成增塑剂醇的条件[46]。有关高碳烯烃氢甲酰化的研究与工艺开发已引起了广泛关注。

尽管氢甲酰化催化剂已由第一代的钴催化剂发展到第四代的铑/膦水溶性 $HRh(CO)(TPPTS)_3$ 催化剂，但由于高碳醛/醇的沸点很高，由高碳烯烃制备的高碳醛/醇必须在高温下通过闪蒸才能与催化剂分离，而铑催化剂在高温下会分解而损失，因此高碳烯烃氢甲酰化不能使用铑催化剂。使用水溶性铑-膦配合物催化剂的 RCH/RP 两相催化工艺，因高碳烯烃（碳原子数大于 8）的水溶性太低，受传质作用的限制使氢甲酰化难以进行。第四代水/有机两相催化剂和第三代均相铑-膦配合物催化剂未能在高碳烯烃的氢甲酰化中获得工业应用。迄今，85%以上的高碳醇仍只能沿用第二代铑-膦配合物催化工艺制得。

虽然钴催化工艺在当前的高碳烯烃氢甲酰化中居于举足轻重的地位，但存在反应条件苛刻、选择性差、副反应多、能耗高及钴回收过程复杂等问题。因此，钴催化工艺的综合经济技术指标远不如铑催化工艺。而且，随着环保意识的增强，特别是 20 世纪初，具有高选择性的有机金属均相络合催化过程引起了人们的关注。但是，均相络合催化一个亟待改进的问题是催化剂的分离和循环使用。近年来发展迅速的均相催化多相化为解决均相催化中产物与催化剂的分离，防止催化剂活性组分的流失开辟了新的途径。其中两相催化体系的开发备受关注，成为该研究领域的主流。

两相催化体系既保留了均相催化活性高、选择性好和反应条件温和等优点，又具备多相催化产物和催化剂易分离的优越性。因此，针对使用铑催化剂的高碳烯烃氢甲酰化反应的研究，目前主要从两个方面展开：一方面从均相催化体系入手，开发新的均相铑催化体系，使其催化活性更高，体系更加稳定；另一方面从两相催化体系入手解决产物与催化剂的分离问题。

1. 水/有机两相长链烯烃氢甲酰化

水溶性间三苯基三磺酸钠铑膦配合物催化剂[$HRh(CO)(TPPTS)_3$, TPPTS = $P(m\text{-}C_6H_4SO_3Na)_3$]在丙烯的水/有机两相氢甲酰化反应中已实现了工业化应用。但是，将这一工艺扩展到高碳烯烃时，高碳烯烃的水溶性太低，反应过程中传质受到限制，使氢甲酰化难以进行，因此寻找适合长链烯烃的水/有机两相氢甲酰化催化工艺一直是备受关注的热点。概括起来，迄今见诸文献报道的研究结果主要集中在两个方面，一是在 TPPTS/Rh 催化体系的基础上进行改进和修饰，以求增大长链烯烃在界面的反应速率；二是研究新的水/有机两相催化体系。

表面活性剂在水中的浓度超过它们的临界胶束浓度（CMC），会形成一定结构的胶束，构建起烯烃分子通过胶束通道快速传输到界面上的微环境，从而使烯烃与铑配合物配位反应容易进行，大大加快氢甲酰化反应的速率。例如，在研究阳离子表面活性剂 CTAB（十六烷基三甲基溴化铵）与 TPPTS/Rh 组成的复合催化剂体系时，未添加阳离子表面活性剂时，搅拌 2h，发现以 1-十二烯为底物的氢甲酰化反应几乎检测不到产物的生成；当添加 CTAB 的浓度为 $5.5\times10^{-3}$mol/L 时，在相同反应条件下，1-十二烯的转化率可达到 61%，生成醛的选择性达到 96%以上。表面活性剂种类很多，研究表明，添加混合表面活性剂、双子表面活性剂和双长链表面活性剂，形成分子自组装催化体系，对长链烯烃氢甲酰化反应均取得了很不错的效果。

通过考察反应温度、膦/铑比、表面活性剂种类及浓度等因素对水溶性铑-膦配合物 $RhCl(CO)(TPPTS)_2$ 催化 1-己烯、2-辛烯氢甲酰化反应活性的影响，发现表面活性剂的结构是影响 2-辛烯转化率和选择性的重要因素，表面活性剂 BDAC（十四烷基二甲基苄基氯化铵）的作用明显优于 CTAB。

2. 温控相转移长链烯烃氢甲酰化

通过对膦配体结构的优化设计，也可以构建新颖的氢甲酰化体系。研究人员将非离子表面活性剂中的“浊点”概念引入到非离子水溶性膦配体的合成中，制得了如图 5.5 所示的聚乙氧基链取代的膦配体。这种膦配体不但具有水溶性，而且显示非离子表面活性剂的浊点特征，呈现出逆反的温度-水溶性特性，即常温下溶于水，当温度升至某最低临界温度（浊点）时，会因氢键的破坏而丧失水溶性。

$Ph_{3-m}P\left[C_6H_4\text{—}(OCH_2CH_2)_nOH\right]_m$　　$C_6H_4O_2P\text{—}O(CH_2CH_2O)_n\text{—}R$

$m$=1,2;$n$=10～27　　R=$C_8H_{17}$,$C_6H_5$;$n$=12～26

(a) PETPP　　(b) OPGPP

图 5.5　聚乙氧基链取代的膦配体

基于此产生了“温控相转移催化”（thermoregulated phase-transfer catalysis，TRPTC）的概念。在高碳烯烃氢甲酰化两相催化反应体系中，图 5.5 的膦配体与铑形成的配合物催化剂在低温时溶于水相，而在高于其浊点的反应温度下会从水相中析出而转移到有机相，反应在有机相中进行，反应结束体系冷却后，催化剂又重新返回到水相中，与产物分开，从而可以简单地达到相分离操作，实现催化剂的分离回收。与经典的水/有机两相催化体系相比，在温控相转移催化体系中，反应发生在有机相而非水相或两相界面，因此反应不受有机底物水溶性大小的限制，从而大大拓宽了水/有机两相反应体系的适用范围。考察温控相转移催化剂在 $C_6$～$C_{12}$ 长链烯烃的水/有机两相氢甲酰化反应中的催化活性，以及催化剂的分离与循环使用情况。结果发现，即使水溶性极小的 1-十二烯，其氢甲酰化反应的转化率仍高达 95%以上（表 5.1）。循环实验发现，反应结束后出现界面清晰的两相，含催化剂的水相可方便地通过简单分离后直接使用，经 4 次循环后催化活性基本上不变，充分显示了温控相转移催化体系的优点。这一概念的提出，为解决水/有机两相催化体系的应用范围受底物水溶性限制的问题提供了一条新的途径。

**表 5.1　PETPP/Rh 配合物体系催化的长链烯烃的氢甲酰化**

| 底物 | 转化率/% | RCHO | | TOF/$h^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| | | 产率/% | *n*/*i* | |
| 1-己烯 | 96.2 | 91.3 | 1.4 | 183 |
| 1-辛烯 | 97.3 | 91.4 | 1.1 | 183 |
| 1-癸烯 | 93.3 | 90.1 | 0.7 | 180 |
| 1-十二烯 | 95.8 | 91.2 | 0.7 | 182 |
| 1-十四烯 | 91.1 | 87.3 | 0.6 | 175 |

注：反应条件为温度 100℃，压力 5MPa，时间 5h，RETPP/Rh 为 13（摩尔比）；*n*/*i* 代表正异构比；TOF 代表转化频率

3. 离子液体体系长链烯烃氢甲酰化

离子液体与典型的有机溶剂不同，在离子液体中没有电中性的分子，100%是阴离子和阳离子，在室温或加热到100℃左右时可呈现为液态，具有良好的热稳定性和导电性，在很大程度上允许动力学控制。对大多数无机化合物、有机化合物和高分子材料来说，离子液体是一种优良的溶剂。部分离子液体表现出酸性及超强酸性质，使得它们不仅可以作为溶剂使用，而且可以用作某些反应的催化剂。

四乙基胺三氯化锡($[NEt_4][SnCl_3]$)熔融盐是较早用于铂催化乙烯氢甲酰化

反应的离子液体，但是这种离子液体的熔点相当高（351K），铂催化剂溶解在熔融盐中的情况也没有详细论证。研究发现，由氯化锡组成的室温离子液体($[BMIM]Cl/SnCl_2$)用于铂催化 1-辛烯氢甲酰化反应，对直链醛表现出高的区域选择性（$n/i = 19$）（图 5.6）。尽管 1-辛烯在该离子液体相中的溶解度有限，但仍获得了较好的催化活性，其 TOF 为 $126h^{-1}$。但是在该反应过程中生成了大量加氢副产物，因此反应条件还需进一步优化。

$H_2/CO$, $PtCl(PPh_3)_2$

$Cl^-/SnCl_2$

$C_4H_9$

393K, 90bar

$n/i$=19

图 5.6　离子液体-Pt/Sn 催化的烯烃氢甲酰化反应

利用离子液体的可设计性对膦配体进行改造，可以改善直链醛的选择性和催化稳定性。例如，将具有大“咬角”的双齿膦配体进行胍盐结构的改性，合成出在离子液体中具有很强溶解能力的双齿离子型膦配体，如图 5.7 所示。这些膦配体用于离子液体相中 1-辛烯的氢甲酰化反应，不仅提高了催化剂的活性、稳定性，而且可以提高直链醛的选择性。

$PPh_2$ $Ce^+$ $PF_4^-$ $Ph_2P$ $H_3N$ $NR_2$ NH P $2PF_6^-$ $PR_3$ O R= $NH_3$ HN $NR_2$

图 5.7　双齿离子型膦配体

图 5.8 所示的新型双离子双齿膦配体被合成出来，应用于离子液体相中铑催化 1-辛烯氢甲酰化反应，也获得了较好的实验结果。总之，为了使离子液体中铑-膦催化长链烯烃的氢甲酰化反应有令人满意的催化活性、稳定性及产物选择性，研究设计合成新型的阳离子型膦配体或双齿膦配体是一个重要的方向。

图 5.8　双离子双齿膦配体

综观高碳烯烃氢甲酰化方面的研究，无论是均相反应中膦-铑催化剂体系的研制，还是均相催化多相化方法的开发，尤其是液/液两相催化体系的开发与应用，均已取得重大进展，为高碳烯烃氢甲酰化的发展提供了坚实的理论基础和强有力的技术支持。

### 5.2.3　炔烃的氢甲酰化

相对于烯烃的氢甲酰化反应，炔烃的氢甲酰化反应研究较少。早期研究中存在的主要问题是反应产物不饱和醛的产率较低。近十年来，炔烃氢甲酰化反应生成 $\alpha,\beta$-不饱和醛方面的研究取得了一些新的进展（图 5.9）。

图 5.9　炔烃氢甲酰化反应及杂双核 Rh(Ⅰ)-M（M = Cr, Mo, W）催化剂

## 5.3　其他类型底物的氢甲酰化反应

除了烯烃、炔烃等含有碳碳不饱和键的化合物以外，其他类型底物的氢甲酰化反应也逐渐得到化学家的关注。例如，环氧化物、甲醛、芳基卤化物或拟卤化

物等，通过氢甲酰化反应可以合成 $\beta$-羟基醛、羟基乙醛、芳基醛等重要的醛类化合物及其衍生物。

### 5.3.1　环氧化物的氢甲酰化

环氧化物是一类重要的化工原料，分子内部环张力的存在致使这类化合物具有很高的反应活性，被广泛用于精细化工、石油化工和有机合成等领域。环氧化物的氢甲酰化反应是制备 $\beta$-羟基醛的重要途径之一，一直是化学家研究的热点。$\beta$-羟基醛是一种具有潜在实用价值的中间体，通过对其加氢还原可以制备工业合成聚对苯二甲酸丙二醇酯的重要原料 1,3-丙二醇。

金属钴、铑、铱等配合物在环氧化物的氢甲酰化反应中表现出优秀的催化性能[47-50]，但是在反应过程中经常伴随着副反应的发生，如异构化、还原氢化、羟基醛的二聚等。因此开发出性能更加优异的催化反应体系（包括催化剂、配体及助催化剂等）是十分有必要的。

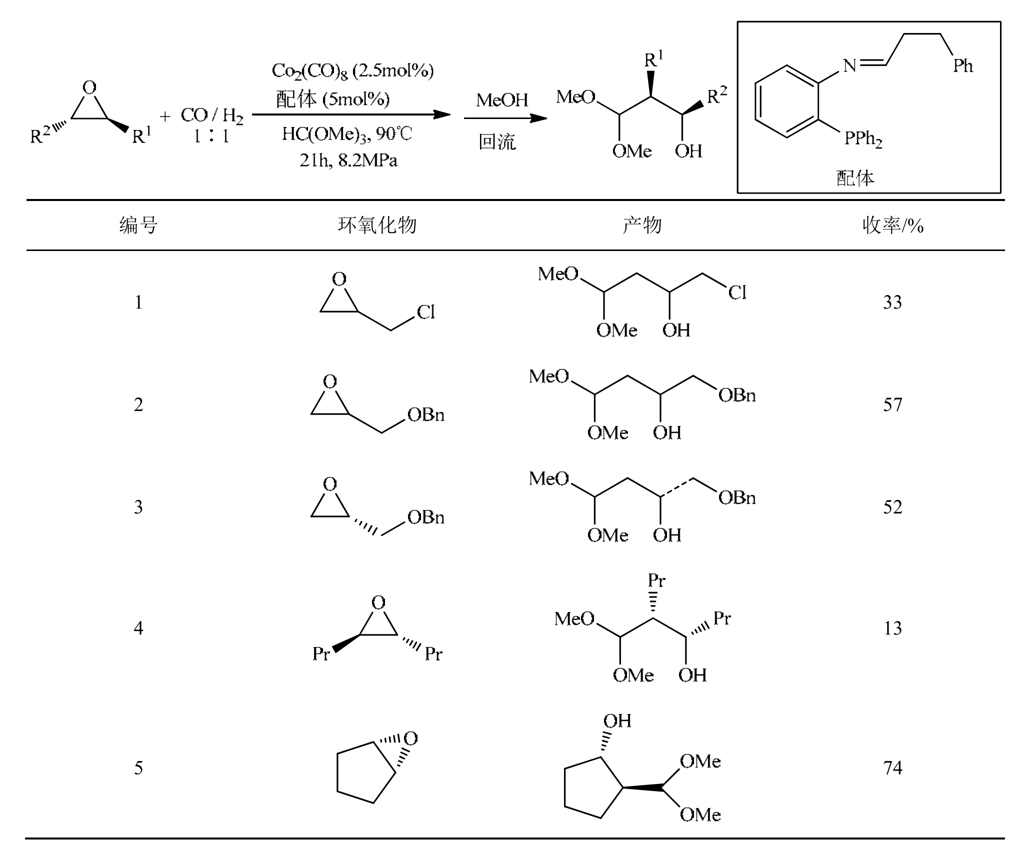
为了研发出性能更加优异的催化反应体系，探究环氧化物的氢甲酰化反应的历程是非常有必要的。在 CO 氛围下，$HCo(CO)_4$ 和环氧化物能够得到羰基钴类型的化合物，该化合物被认为是氢甲酰化反应中的活性中间体。在以 $Co_2(CO)_8$ 为催化剂、温度高于 80℃的条件下，环氧丙烷能够发生氢甲酰化反应并生成 $\beta$-羟基正丁醛[51]。一个值得注意的现象是，反应温度必须保持在 80～100℃才能保证该反应的高选择性。反应温度低于 80℃时，该反应不会发生，而反应温度高于 100℃时，异构化生成丙酮的反应就占据了主要地位，并伴随有其他副反应。在该催化体系中，环氧乙烷的氢甲酰化反应不能发生[52]。

P-O 配体作为助催化剂在环氧乙烷的氢甲酰化反应中起着关键的作用[53]。催化体系组成为 $Co_2(CO)_8$/dppmo[dppmo = $Ph_2P(CH_2)P(O)Ph_2$]，甲苯为溶剂，环氧乙烷发生氢甲酰化反应转化为 3-羟基丙醛，反应选择性达 89%；当配体换为 dppeo[dppeo = $Ph_2P(CH_2)_2P(O)Ph_2$]或者 dpppo[dpppo = $Ph_2P(CH_2)_3P(O)Ph_2$]时，反应的选择性和产物的收率明显下降。配体和 $Co_2(CO)_8$ 的比例对催化体系活性和选择性的影响也较大，随着配体量的增加，产物的收率也逐渐增加。这一催化体系也适用于环氧丙烷和反式-2,3-环氧丁烷等环氧化物的氢甲酰化反应。

环氧化物的氢甲酰化反应过程常伴随很多副反应，如产物的二聚反应和加氢还原，一个有效抑制副反应的策略是在反应中加入三甲基原甲酸酯。它的作用是通过缩醛化反应，将生成的 $\beta$-羟基醛转化成相应的二甲基缩醛形式，从而很好地保护生成的甲酰基官能团[54]。表 5.2 列出了在 $Co_2(CO)_8$ 与含亚胺基所组成的催化体系下，各种环氧化物的氢甲酰化-缩醛化反应结果。顺式环氧化物都能有效地转化成反式 $\beta$-羟基醛的二甲基缩醛，而反式 4-辛烯的环氧化物在反应中的转化率却

很低。其次，端位的环氧化物的羰基化反应具有区域选择性，反应主要生成直链醛。例如，1, 2-环氧辛烷反应生成直链和支链异构体的混合物（直链/支链 = 4.5），分离收率为 69%。带有官能团的环氧化物在反应中也能生成相应的缩醛，即使是光学纯的环氧化物，也可以通过该反应得到与原料构型保持一致的产物。

**表 5.2　环氧化物的氢甲酰化-缩醛化反应**




注：mol%代表摩尔分数，后同

在氢甲酰化反应中，通常认为环氧化物首先被质子活化，然后四羰基钴阴离子对活化的环氧化物进行亲核进攻，反应机理如图 5.10 所示。由于端位的环氧化物能够选择性地生成直链 $\beta$-羟基缩醛化产物，可以推测底物的空间位阻会影响四羰基钴阴离子亲核进攻的区域选择性。同时，1, 2-双取代的环氧化物在反应中的活性很低也充分说明了这一点。尽管环戊烯和环己烯的环氧化物具有 1, 2-双取代的结构，但由于其环张力超过了由空间位阻带来的影响，所以仍具有较高的反应活性。环氧化物的氢甲酰化产物的立体化学结构，支持环氧的亲核开环是通过 $S_N2$ 机理实现的。

图 5.10　环氧化物的氢甲酰化反应机理

### 5.3.2　甲醛的氢甲酰化

乙醇醛（$HOCH_2CHO$）又名羟基乙醛，是最小的糖分子，其分子中有醛基和羟基两种官能团，具有醇和醛的双重化学性质。它与丙烯醛发生反应后能形成核糖，而核糖正是 RNA 的重要成分之一[55]。另外，在工业生产中，乙醇醛加氢可制备大宗化学品乙二醇。乙二醇是一种重要的化工原料，用途十分广泛，主要用于生产聚酯纤维、防冻剂、炸药、涂料、特种溶剂等。因此以甲醛为原料，通过氢甲酰化反应制备乙醇醛和乙二醇有着广阔的市场前景，是目前的研究热点之一。

在氢甲酰化反应中，烯烃的 C═C 键被甲醛的 C═O 键代替，即发生甲醛的氢甲酰化反应，如图 5.11（b）所示。

图 5.11　烯烃（a）和甲醛（b）的氢甲酰化反应

在甲醛的氢甲酰化反应中，以 $Co_2(CO)_8$ 为催化剂、二氧六环和 *N*,*N*-二甲基甲酰胺（DMF）为溶剂，在 $n(H_2)/n(CO) = 1$、温度为 120℃、压力为 19.7MPa 的条件下反应 20min，乙醇醛的收率可达 50%[56]。

金属铑作为催化剂，可以大幅度提高甲醛甲酰化生成乙醇醛的反应速率[57]。例如，以 $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ 为催化剂，四甘醇二甲醚作溶剂，$n(H_2)/n(CO) = 1$、反应温度为 110℃、反应压力为 28.5MPa，加入少量三乙胺，反应产率达 73%，选

择性为 78%。通过研究溶剂对甲醛氢甲酰化反应的影响[58]，发现乙腈是较好的溶剂。在一定的反应条件下，甲醛转化率和乙醇醛的收率分别可达 98%和 78%。若将 $n(H_2)/n(CO)$增大至 2，将以高收率得到乙二醇。

甲醛的氢甲酰化反应原料廉价易得，用金属铑化合物作为催化剂，反应条件温和、产物收率高。但是该催化体系也有一定的缺陷性，如铑的价格昂贵等。因此寻找更为廉价高效的催化剂，同时研发铑催化剂回收技术，将催化剂的损失限制到最低程度，将是今后该反应的重要研究方向。

### 5.3.3　卤化物/拟卤化物的氢甲酰化

芳香醛是一类重要的精细化工中间体，因为醛类性质活泼，能够很容易地转化成其他化合物，可作为医药、农药、香料、树脂添加剂等的重要原料。因此，研究芳香醛的高效合成方法吸引了越来越多化学家的关注。其中，化学工作者深入地研究了芳基卤化物的氢甲酰化反应，该反应是一种高效的、原子经济性好的合成芳香醛的方法（图 5.12），

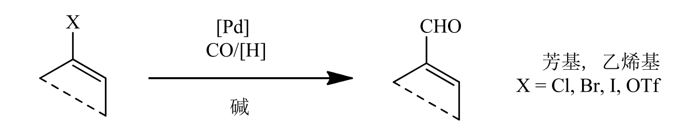



图 5.12　芳香卤化物的氢甲酰化反应

早期金属钯催化卤化物的氢甲酰化反应[59]，需要较高的温度（80～100℃）和较大的压力（80～100bar）。在合成气的存在下，使用较大剂量的 $PdX_2(PPh_3)_2$，溴化物和碘化物可以转化为相应的甲醛类化合物。这种甲酰化方法后期得到了改进[60]，在还原剂三丁基氢化锡存在下，芳基碘化物、苄基卤化物、乙烯基碘化物及烯丙基卤化物都能够转化为相应的醛，且反应条件温和（50℃，1～3bar CO）、反应时间短（2.5～3.5h）。

有机锡试剂具有较大的毒性和较差的原子经济性，近期研究工作主要采用有机硅烷。目前，已经开发了钯催化的以 $Et_3SiH$ 为还原剂，芳基卤化物的氢甲酰化反应的体系[61]。例如，以 DMF 为溶剂、$Na_2CO_3$ 为碱，在温和条件（3bar CO，60～120℃）下，$PdCl_2$(dppp)可以催化芳基溴化物和碘化物发生氢甲酰化反应，并以 79%～100%的收率获得相应的芳基醛类产物。然而该催化体系并不适用于芳基氯化物以及具有较大空间位阻的芳基溴化物和芳基碘化物。

为了降低反应成本，化学家研发出更为廉价易得的甲酸盐为还原剂的芳基卤化物氢甲酰化反应[62, 63]。例如，使用负载于二氧化硅的钯-膦混合物作为催化剂，

甲酸钠作为还原剂，DMF 作为溶剂，溴苯和碘苯可以发生氢甲酰化反应[64]。

配体在芳基卤化物的氢甲酰化反应中起着至关重要的作用。如图 5.13 所示，Beller 等开发的配体 cataCXium A 成功应用到乙烯基卤化物的氢甲酰化反应中。该反应体系以 TMEDA 为添加剂、甲苯为溶剂，在 5bar $CO/H_2$（1∶1）的条件下以高收率得到醛类化合物。值得注意的是，在该反应体系中，乙酸钯的使用量可低至 0.25mol%，并且底物适应性较好，能适用芳基卤化物和杂芳基卤化物[65]。在相似条件下，乙烯基卤化物也能发生甲酰化反应并得到 $\alpha,\beta$-不饱和醛，收率为 41%～98%[66]。有趣的是，反式-2-溴-2-丁烯和顺式-$\beta$-溴代-苯乙烯的氢甲酰化反应选择性地生成相应的反式醛。

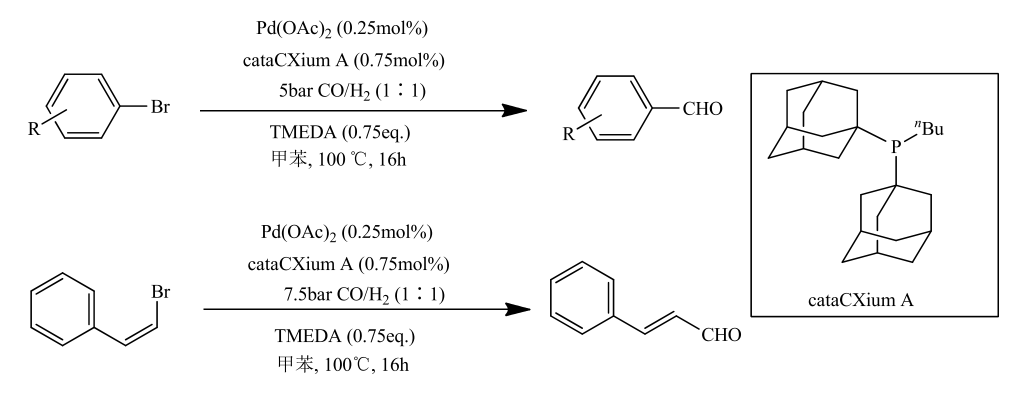



图 5.13　乙烯基卤化物的氢甲酰化反应

由于 CO 具有一定的毒性，在过去的三十年中，无 CO 的羰基化学一直是广泛研究的焦点[67]。多个化合物，如 *N*-甲酰基糖精[68]、多聚甲醛[69]、$CO_2$[70]已被用作 CO 的替代品。如图 5.14 所示，在可见光促进下，以金属镍、光敏剂（4CzIPN）和 dtbbpy 为催化体系的条件下，以较高的收率实现了甲酰化反应[71]。

NiCl2·6H2O (0.2eq.)
4CzIPN (0.05eq.)
dtbbpy (0.24eq.)
Cs2CO3 (1.5eq.), DMF
蓝光 LED, 室温, 24h
然后 3mol/L HCl (0.5mL), 2h
Br
NC
HOOC
OEt
CHO
CN
Cz
Cz =
4CzIPN

图 5.14　可见光促进芳基卤化物的甲酰化反应

反应过程的机理如图 5.15 所示，不同于过去已经报道的钯催化甲酰化方法，该反应的机理包括两个催化循环：光氧化还原循环和镍催化循环。首先，光催化剂 PS（4CzIPN）在光照射下产生激发态 PS$^*$，随后通过单电子转移（SET）从二乙氧基乙酸处获得一个电子，被还原成 PS$^-$，而二乙氧基乙酸失去一个电子被氧化，脱除 $CO_2$，原位生成二乙氧甲基自由基。继而，PS$^-$通过单电子转移重新被 Ni(Ⅰ)氧化到 PS，进入下一个光循环，Ni(Ⅰ)自身被还原成 Ni(0)，参与镍循环过程。在镍催化循环过程中，二乙氧甲基自由基与 Ni(0)络合得到 Ni(Ⅰ)中间体，芳基卤化物通过对其氧化加成生成 Ni(Ⅲ)配合物，继而发生还原消除得到芳基二乙氧基甲烷，该化合物在酸性环境中生成芳香醛。该协同催化体系反应条件温和，且能容忍的官能团范围宽泛，除芳基溴化物外，活性较低的芳基氯化物和乙烯基卤化物都能发生反应。

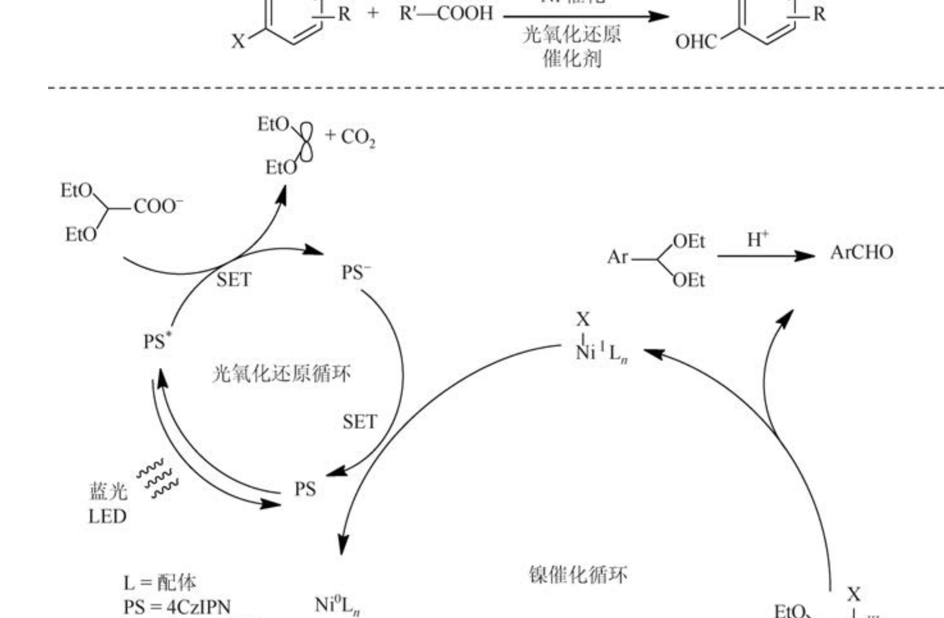



图 5.15　光促进镍-有机染料协同催化芳基卤化物甲酰化反应机理

## 5.4　不对称氢甲酰化反应

烯烃在手性催化剂的作用下与 $CO/H_2$ 反应，生成光学活性醛的反应称为不对称氢甲酰化反应。这些光学活性的醛通常是重要的有机合成中间体，它们可通过氢化、氧化、Aldol、还原胺化等反应进一步转化为多种衍生物，如光学活性的醇、酸、酯、胺等，这些光学活性的化合物在医药、农药、香料和天然产物合成等领域具有广泛的应用[72]。

从不同结构特征的烯烃出发，不对称氢甲酰化反应可以方便地制备多种类型的光学活性醛（图 5.16）。从单取代烯烃出发可得到支链的手性醛[图 5.16（a）]；对于 1,2-双取代烯烃，由于区域选择性的不同可得到两个手性醛[图 5.16（b）]；当底物为 1,1-双取代烯烃时，由于取代基立体位阻的影响，产物通常以直链醛为主[图 5.16（c）]；三取代烯烃经不对称氢甲酰化反应，则可得到含有两个手性中心的醛和含手性季碳的醛[图 5.16（d）]。到目前为止，科研工作者主要集中于对单取代烯烃和 1,2-双取代烯烃的不对称氢甲酰化反应的研究，对于 1,1-双取代烯烃和三取代烯烃研究较少。

图 5.16　烯烃不对称氢甲酰化反应

虽然早在 20 世纪 70 年代科学家就已经开始研究不对称氢甲酰化反应，但至今还没有在工业中获得实际应用的例子。其中一个重要原因在于，该反应需要同

时有效地控制化学选择性（氢甲酰化、氢化和异构化）、区域选择性（支链醛/直链醛）和对映选择性（ee 值）[73]，如图 5.17 所示。烯烃可能同时会发生不同程度的氢化或异构化，因而产生化学选择性的问题；氢甲酰化反应中醛基（CHO）可能加在 C═C 双键的两个不同位置上，从而得到支链醛或直链醛，所以有区域选择性问题；对于新形成的支链醛，由于醛基加在烯烃 C═C 双键的两个不同的面上，可以得到两种不同构型的手性醛，因此还有对映选择性问题。另外，为了使催化剂具有较高的反应活性，反应一般在比较高的温度下进行，这在一定程度上使得控制反应选择性更加困难。同时，如果在醛羰基的 $\alpha$-位含有一个活泼氢，在较高的反应温度下，所得到的光学活性醛还可能发生消旋化。

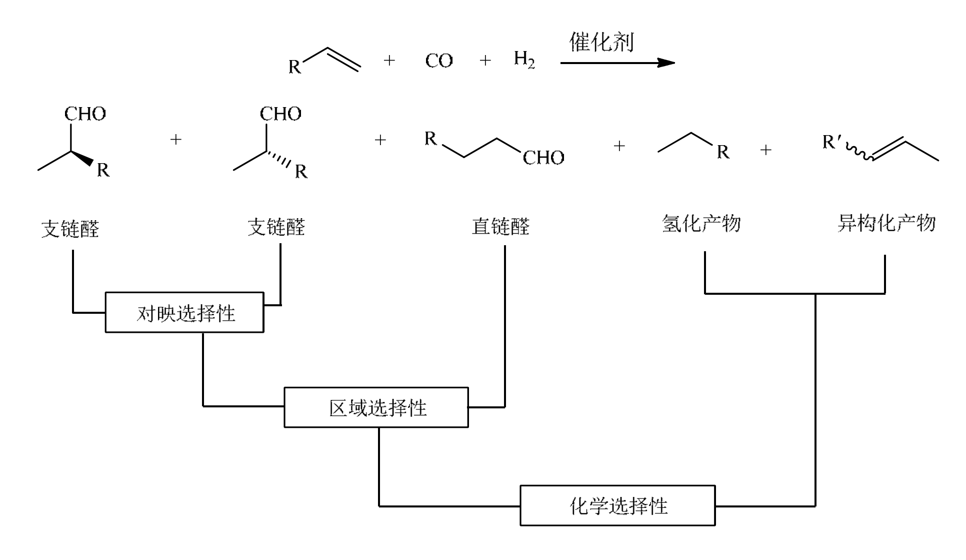



图 5.17　单取代烯烃的不对称氢甲酰化选择性

早期的研究多以手性席夫碱修饰的钴配合物或手性单膦配体修饰的铑配合物为催化剂[74]。其中钴催化的苯乙烯的不对称氢甲酰化反应选择性较差，烯烃氢化的副产物收率较高，支链醛的选择性较低，反应对映选择性低于 10%。当使用手性单膦配体修饰的铑催化剂时，在苯乙烯的不对称氢甲酰化反应中，虽然可以取得较好的化学和区域选择性，但是反应的对映选择性仍然很低（18%）。之后，$RhH(CO)(PPh)_3$ 与酒石酸衍生的手性双膦配体 DIOP 形成的配合物被用于催化苯乙烯的氢甲酰化反应，产物支链醛的 ee 值也仅为 23%[75]。

随后的不对称氢甲酰化反应的研究主要集中在铑-膦和铂-锡-膦两类催化体系上，但进展较为缓慢。其中，铂-锡-膦催化体系在一些烯烃的不对称氢甲酰化反应中虽能取得较高的对映选择性，但催化活性低、支链醛选择性差、氢化副反应

较严重，阻碍了该体系的应用。与钴、铂等催化剂相比，铑-膦催化剂在不对称氢甲酰化反应中活性高、选择性好，已经成为不对称氢甲酰化反应研究的重要内容。在该体系中，手性膦配体的种类和立体电子特性对反应活性和选择性的控制起到了非常重要的作用。所以，发展新型的手性膦配体是提高催化效率和提升选择性最主要的方法。

### 5.4.1　手性双膦杂合配体

1. 手性膦-亚磷酸酯杂合配体

含有两个手性联萘单元的膦-亚磷酸酯杂合配体(*R*, *S*)-BINAPHOS（图 5.18）与金属铑络合，组成的催化剂在苯乙烯衍生物、乙酸乙烯酯、3-丁烯腈等多种单取代烯烃的不对称氢甲酰化反应中，可以优先获得支链醛，表现出较好的区域选择性和良好的对映选择性。而且由于催化体系具有较高的反应活性，在较温和的反应条件和较低的催化剂用量下实现反应，因此，该配体的应用被认为是该领域具有里程碑意义的工作[76]。

(*R*,*S*)-BINAPHOS　(*R*,*S*)-NEt-Yanphos　($S_{ax}$,*S*,*S*)-Bobphos

图 5.18　手性膦-磷杂合配体

BINAPHOS 中的两个手性联萘单元对反应的手性诱导都起作用，且存在手性匹配的现象。在苯乙烯不对称氢甲酰化反应中，将(*R*, *S*)-BINAPHOS 用(*R*, *R*)-BINAPHOS 替代，反应活性和对映选择性均明显降低。在氢甲酰化反应条件下，对体系中与催化反应有关的羰基铑氢物种进行结构表征时发现，催化剂前体[Rh(acac)(*R*, *S*)-BINAPHOS]与 CO 和 $H_2$ 反应得到中间体物种[RhH(CO)$_2$(*R*, *S*)-BINAPHOS]。研究表明其配位模式是配体中的 $PPh_2$ 单元与两个 CO 分子处于铑的赤道位，而配体中的亚磷酸酯和氢则处于三角双锥结构的轴向位置，这种单一的

配位模式可以有效地减少竞争过渡态的种类和数量，保证了反应产物具有较好的对映选择性。

在某些药物的合成中，Rh/(*R*, *S*)-BINAPHOS 催化的烯烃不对称氢甲酰化取得了一些进展。例如，将该催化体系应用于 2-苯酰基-5-乙烯基噻吩的不对称氢甲酰化，再经氧化反应，以 84%的 ee 值得到非甾体类消炎药(*S*)-tiaprofenic acid（噻咯芬酸，图 5.19）。

图 5.19　非甾体类消炎药(*S*)-tiaprofenic acid 的合成

由此可见，Rh/(*R*, *S*)-BINAPHOS 催化剂在多种类型烯烃的不对称氢甲酰化反应中表现出了良好的底物适用性和较好的对映选择性。虽然该催化体系也存在反应压力较高、区域选择性和对映选择性随底物类型不同而变化较大等缺点，但这仍是烯烃的不对称氢甲酰化反应中第一例有较广泛底物适用范围和高对映选择性的铑催化体系。也正是因为具有良好的催化活性，因此 Rh/(*R*, *S*)-BINAPHOS 体系至今仍被认为是不对称氢甲酰化反应中最优秀的催化体系之一，并启发着人们在新配体设计方面的探索（图 5.18）。手性膦-亚磷酸酯杂合配体($S_{ax}$, *S*, *S*)-Bobphos（图 5.18）是一类以手性联苯为骨架的手性配体。在较温和的反应条件下，以($S_{ax}$, *S*, *S*)-Bobphos 为配体的催化剂可以催化烯丙位芳基、烷基、氰基或酰胺基等单取代的烯烃底物顺利发生反应得到支链醛，其中光学活性醛的 ee 值最高可达 92%。

2. 手性双齿膦-亚膦酰胺杂合配体

手性双齿膦-亚膦酰胺杂合配体(*R*,*S*)-NEt-Yanphos[77]（图 5.18）有着与(*R*, *S*)-BINAPHOS 结构相似的骨架，都含有两个手性联萘和一个 $PPh_2$ 配位单元，但与联萘骨架相连的氧改为 NEt 后改变了配体的电子性质。通过 MM2 分子力学模拟，发现与(*R*, *S*)-BINAPHOS 相比，该配体与铑形成的活性中间体中 P—Rh—P 活性位点附近的手性空间更加紧密，从而可以提供一个更深、位阻更大的反应空间。该配体也表现出良好的底物适用性，在苯乙烯衍生物、乙酸乙烯酯及烯丙基酰胺的不对称氢甲酰化反应中，反应可以在较低的压力条件下进行，区域选择性与 Rh/(*R*, *S*)-BINAPHOS 体系相当。

## 5.4.2　手性双齿亚膦（磷）酸酯配体

L1 (Chiraphite)　　L2　　R = OMe 或 $^t$Bu

L3 (Kelliphite)　　L4

L5　　L6 (ESPHOS)

图 5.20　手性双齿亚膦（磷）酸酯配体

1. 以手性 2, 4-戊二醇衍生的双齿亚磷酸酯配体

以手性 2, 4-戊二醇衍生的双齿亚磷酸酯配体 Chiraphite（图 5.20 中 L1）是美国 UCC 开发的一类新手性配体[66]，在铑催化苯乙烯的不对称氢甲酰化反应中取得了很好的区域选择性和优秀的对映选择性。此配体在乙酸乙烯酯和 3-丁烯腈的不对称氢甲酰化反应中，虽具有良好的区域选择性，但产物的 ee 值均不理想。但该手性配体能应用到以芳基烯烃为底物的不对称反应过程，该反

应方便、高效地合成了非甾体类镇痛消炎药奈普生[(*S*)-naproxen]（85%ee）和布洛芬[(*S*)-ibuprofen]（82%ee）。

2. 以 D-(+)-葡萄糖为骨架的手性双齿亚磷酸酯配体

以 D-(+)-葡萄糖为骨架的手性双齿亚磷酸酯配体 L2（图 5.20）[78]与铑形成的催化体系，在几种苯乙烯衍生物的不对称氢甲酰化反应中取得了优秀的区域选择性和对映选择性。光谱分析表明，催化物种的手性诱导能力与其很强的双赤道位配位趋向有明显关联。另外，发现其在乙酸乙烯酯的不对称氢甲酰化反应中，可以取得优秀的区域选择性和中等的对映选择性，而且在五元杂环烯烃的不对称氢甲酰化反应中，也可以取得中等至优秀的区域选择性和对映选择性。

3. 以联苯为骨架的手性双齿亚磷酸酯配体

联苯骨架的手性双齿亚磷酸酯配体 Kelliphite（图 5.20 中 L3）[79]与前面的手性双齿亚磷酸酯配体不同之处在于此配体是以非手性的联苯为骨架。而该配体与铑组成的催化剂体系在 3-丁烯腈的不对称氢甲酰化反应中表现出优秀的支链选择性和良好的对映选择性，催化活性也比较高。进一步研究表明，该配体与 $Rh(acac)(CO)_2$形成的催化剂在苯乙烯和乙酸乙烯酯的不对称氢甲酰化反应中也表现出优秀的区域选择性，但对映选择性则有很大差异（16%ee *vs*. 88%ee）。

4. 以刚性较强的苯环为骨架的手性双齿亚磷酸二酯配体

以刚性较强的苯环为骨架的手性双齿亚磷酸二酯配体 L4（图 5.20）[80]，由于与磷相连的两个酚氧环具有较大的位阻，在 Rh 催化中心周围提供了一个较大位阻差异的反应空间，从而有利于控制反应的区域选择性和对映选择性。这类催化剂在苯乙烯、乙酸乙烯酯和 3-丁烯腈的氢甲酰化反应中，均表现出较高的催化活性、良好的区域选择性和优秀的对映选择性（70%～91%ee）。

5. 以二茂铁为骨架的手性双齿亚磷酸酯配体

以二茂铁为骨架的手性双齿亚磷酸酯配体 L5（图 5.20）[81]在 Rh 催化的苯乙烯和乙酸乙烯酯的不对称氢甲酰化反应中，虽都能表现出很好的区域选择性，但仅在乙酸乙烯酯的反应中表现出较好的对映选择性。

6. 以苯环为骨架的手性双齿膦氮杂环配体

在铑催化的不对称氢甲酰化反应中，手性双齿膦氮杂环（diazaphospholidine）配体的报道远远少于亚磷酸酯的报道。以苯环为骨架的手性双齿膦氮杂环配体 ESPHOS（图 5.20 中 L6）应用于铑催化的乙酸乙烯酯和苯乙烯不对称氢甲酰化反

应中[82]，虽然在乙酸乙烯酯的反应中获得了较好的区域选择性和较高的对映选择性，但在苯乙烯的不对称氢甲酰化反应中却仅能得到消旋产物。

在几种典型单取代烯烃底物的不对称氢甲酰化反应中，采用不同手性双齿亚磷酸酯为配体，反应结果各不相同，说明催化剂配体结构不同对特定类型底物反应的选择性有显著的影响，进一步体现出配体骨架的设计在不对称氢甲酰化反应中的重要意义。手性双齿亚磷酸酯配体在一些单取代烯烃的不对称氢甲酰化反应中表现出良好的区域选择性和对映选择性，是一类重要的手性配体。但另一方面，目前所发展的手性双齿亚磷酸酯配体仍然存在着底物适用范围较窄等问题，所以在其他类型烯烃的不对称氢甲酰化反应中的应用研究有待拓展。

### 5.4.3 手性双齿膦配体

1. 手性-3, 4-二氮膦杂环戊烷配体

手性-3, 4-二氮膦杂环戊烷配体(*S*,*S*,*S*)-Bisdiazaphos 是一类具有多个手性中心的配体（图 5.21）[83]。此类配体在 Rh(Ⅰ)催化苯乙烯、乙酸乙烯酯、3-丁烯腈的不对称氢甲酰化反应中，可以在较低的催化剂用量较温和的反应温度，以及较低的压力条件下实现定量转化，并以较高的区域选择性和良好的对映选择性获得支链醛（82%～96%ee）。其中，乙酸乙烯酯的不对称氢甲酰化反应在催化剂用量仅十万分之一时，在 80℃条件下即可达到 97%的转化率，底物量可放大到 135g，TOF 高达 19400$h^{-1}$。

(*S*,*S*,*S*)-Bisdiazaphos　Ph-bpe　(*R*)-C3-Tunephos　(*R*,*R*)-Benz P

图 5.21　四类手性双齿膦配体

此配体也可成功应用于铑催化的烯丙基类化合物的不对称氢甲酰化反应，底物可以定量转化，产物具有优异的区域选择性和对映选择性。当应用于铑催

化的 1, 2-取代芳基烯烃的不对称氢甲酰化反应中时，对于顺式 $\beta$-甲基苯乙烯类底物，也能以良好的区域选择性和优异的对映选择性（92%ee）获得支链醛。但对于反式 $\beta$-甲基苯乙烯类底物，虽然反应区域选择性有所增加，但对映选择性较差（18%ee）。对于环状烯烃茚则可以优异的区域选择性优先形成醛基处于苯基 $\alpha$-位碳原子上的产物，且具有良好的对映选择性。该体系还被用于抗菌药(+)-Patulodide C 的合成，顺式烯烃底物经不对称氢甲酰化反应后，不需要分离直接应用于进一步的转化，最终以优秀的非对映选择性（非对映异构体比例 dr = 96.6∶3.4）得到(+)-Patulodide C。

由此可见，(*S*,*S*,*S*)-Bisdiazaphos 可以应用于铑催化的多种类型烯烃的不对称氢甲酰化反应，并能以高催化活性、良好的区域选择性和对映选择性得到相应的光学活性醛类产物。与(*R*,*S*)-BINAPHOS 相比，配体(*S*,*S*,*S*)-Bisdiazaphos 有着更好的底物适用性。因此，可以认为配体(*S*,*S*,*S*)-Bisdiazaphos 是继(*R*,*S*)-BINAPHOS 之后，在不对称氢甲酰化研究领域中的又一个突破。

2. 手性双膦杂环戊烷配体

手性双膦杂环戊烷配体 Ph-bpe（图 5.21）的两个膦杂五元环以较柔性的$(CH_2)_2$单元连接，膦杂五元环上的苯基可在催化剂活性位点附近形成较大的空间位阻[84]。此类配体与铑形成的催化体系在苯乙烯、乙酸乙烯酯和 3-丁烯腈等单取代烯烃的氢甲酰化反应中，表现出较高的反应活性，以及较好的区域选择性和对映选择性（82%～94%ee）。

3. 手性双膦配体

手性双膦配体(*R*)-C3-Tunephos（图 5.21）是由双膦配体 Tunephos 演化而来的[85]，该配体应用于铑催化的 3,3-双取代环丙烯的不对称氢甲酰化反应，以高的非对映选择性、良好的收率及对映选择性得到含有两个手性中心的醛类产物。

4. 较大空间位阻的手性双膦配体

(*R*,*R*)-Benz P 配体是一类具有较大空间位阻的手性双膦配体（图 5.21）[86]，该配体以苯环为骨架，手性中心位于两个磷原子上，在空气中具有一定的稳定性。该配体应用于铑催化的 $\alpha$-烷基丙烯酸酯的不对称氢甲酰化反应，产物直链醛具有较高的产率和优良的对映选择性。对于 1,1-双取代的烯烃底物的氢甲酰化反应，由于立体位阻的影响，一般以较高的区域选择性优先形成直链醛产物。如果烯烃底物的 $\alpha$-位是含氢原子的烷基取代基，在氢甲酰化反应条件下容易发生烯烃的异构化，从而影响化学选择性和产物收率。因此，当底物的 $\alpha$-位为甲基或亚甲基时，产物的收率中等；当底物的 $\alpha$-位为三级碳时，如异丙基、环戊基和环己基，醛的

产率和 ee 值随着底物位阻的增加而提高。

### 5.4.4　手性单齿膦配体

与双膦配体相比，手性单膦配体具有制备简单、成本低廉等优点，但单膦配体在烯烃的不对称氢甲酰化反应中的报道仍相对较少，而且大多选择性不高。如图 5.22（a）所示的亚膦酰胺配体在铑催化的 3-丁烯腈不对称氢甲酰化反应中，可以取得较好的区域选择性和较高的 ee 值[87]，但单膦配体仍然存在底物应用范围有限的缺点。因此，在不对称氢甲酰化反应中，发展活性高、选择性好、底物适用范围广泛的手性单膦配体仍然是一个挑战性课题。

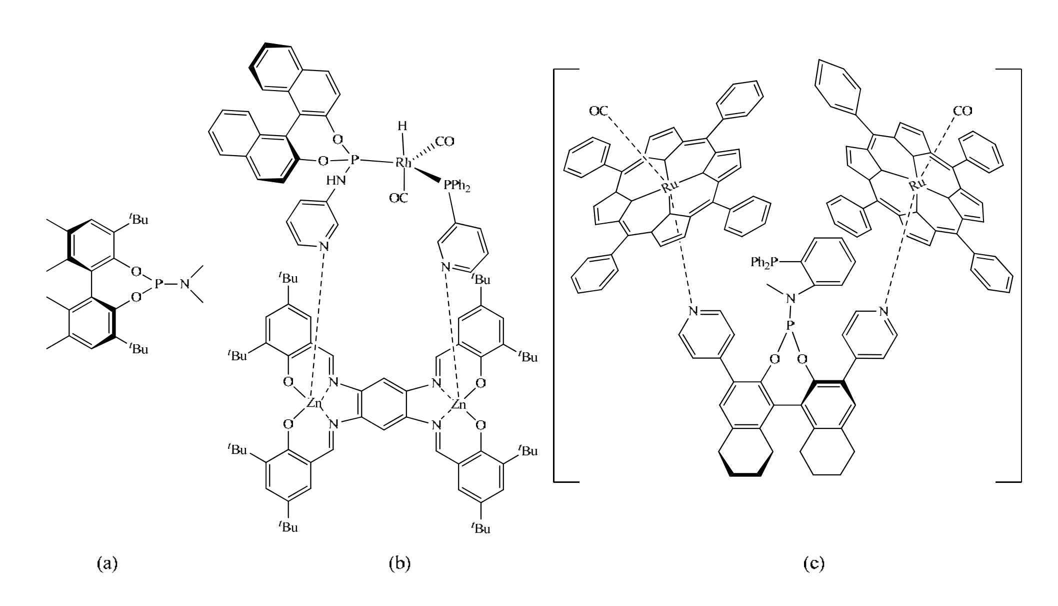



图 5.22　手性单齿膦配体及超分子手性膦配体

### 5.4.5　超分子手性膦配体

近年来，随着超分子化学的发展，基于分子间作用组装构建膦配体的策略逐渐引起人们的重视。与传统的共价键连接的膦配体相比，超分子膦配体是基于分子间氢键或配位键等相对较弱的作用来构筑膦配体，非共价相互作用的可逆性和选择性使得超分子膦配体具有合成简便和组合灵活等优点。在氢甲酰化研究中，以刚性的 bis-Zn(Ⅱ)-salphen 为模板，将单膦配体上的吡啶单元与 Zn(Ⅱ)配位，将手性单齿亚磷酸酯和三芳基膦组合，可以在 Rh(Ⅰ)前体和 $H_2$/CO 存在

下选择性地形成单一的组装体[图 5.22（b）][88]。在该超分子组装的铑催化体系催化苯乙烯的不对称氢甲酰化反应中，产物支链醛具有良好的区域选择性和对映选择性（72%ee）。

如图 5.22（c）所示的钌-卟啉修饰的超分子手性膦配体是通过手性双膦配体上的吡啶基团与钌-卟啉配位形成[89]。该配体与铑组成的催化剂在某些底物的不对称氢甲酰化反应中，区域选择性最高达 9.2，支链醛的 ee 值最高可达 82%。

以 bis-Zn(Ⅱ)-salphen 为模板，还可以通过两个手性单齿亚膦酰胺配体上的吡啶单元分别与 Zn(Ⅱ)的配位作用，组合成为一类新的双齿手性配体。该催化体系对无取代的 2-辛烯的不对称氢甲酰化反应表现出了中等的区域选择性和良好的对映选择性，ee 值最高可达 86%。

基于组装概念构建手性超分子膦配体在某些烯烃的不对称氢甲酰化反应中虽已取得初步进展，但目前文献报道的催化剂类型仍十分有限，其合成和表征也很复杂。另外，该配体在组装过程是利用分子间相对较弱的非共价键作用，故该催化反应通常需在较低温度下进行，以至于反应的配体用量较大且时间较长，这在一定程度上限制了超分子膦配体在铑催化氢甲酰化反应中的应用。

### 5.4.6　手性辅基导向的不对称氢甲酰化反应

研究发现，底物上的含膦手性辅基对铑催化剂的导向作用可以用来控制不对称氢甲酰化反应的区域选择性和对映选择性。例如，图 5.23 中的反应式（1），就是通过预先将手性二茂铁骨架的膦配体($S_p$)-*o*-DPPF 经过酰基化引入底物形成光学活性的化合物，然后利用手性辅基膦对催化剂的导向作用，进而实现控制不对称氢甲酰化反应的区域和立体选择性[90]。通过引用手性辅基的方法虽然可以得到光学纯度很高的产物（＞99%ee），但在反应过程中增加了引入和脱除手性膦辅基的步骤，并且需要使用等当量的手性膦试剂，增加了反应成本。

图 5.23 中反应式（2）是另一类新的手性单膦配体，在酸性反应条件下，体系中的配体通过与底物中的 N、O 发生交换反应，可逆地形成在底物上连接手性含膦辅基的中间体，进而催化 1,2-双取代烯烃的不对称氢甲酰化反应[91]，通过硼氢化钠还原所得到的醛，以较好的收率和对映选择性（73%～93%ee）得到手性醇。

与之前的方法相比较，该方法通过配体与底物的可逆反应引入手性辅基，因此配体的使用量大大减少。但是，该方法只能对含有特定官能团的烯烃底物取得较高的对映选择性，反应底物类型有限，如底物需含有羟基或者胺基官能团以便于手性膦辅基的加载。另外，氢甲酰化反应完成后辅基的脱除也增加了反应步骤。

O[($S_p$)-$o$-DPPF]

1.8mol% $Rh(CO)_2acac$
7.2mol% $P(OPh)_3$
$H_2$/CO (1∶1, 4.0MPa), THF

($S_p$)-$o$-DPPF

收率：71%～90%
正异构比：7.3%～99%

(1)

(2)

图 5.23　手性辅基导向的不对称氢甲酰化反应

### 5.4.7　不对称氢甲酰化反应的机遇与挑战

在过去的几十年间，铑催化烯烃不对称氢甲酰化反应的研究取得了显著的进展，发展了多种类型的手性配体，其中一些配体在多种类型烯烃底物的氢甲酰化反应中都表现出较高的活性和选择性。其中，杂合双膦配体($R$,$S$)-BINAPHOS 及双-3, 4-二氮膦杂环戊烷配体($S$, $S$, $S$)-Bisdiazaphos 尤为引人关注，无论从底物类型的适应性，还是催化活性，化学、区域和对映选择性等多个方面，性能都十分突出，并已经成功地应用于一些较复杂烯烃底物的不对称氢甲酰化反应中。虽然如此，相比于其他发展较为成熟的不对称催化反应而言，不对称氢甲酰化反应的研究领域还存在许多亟待解决的问题。目前不对称氢甲酰化反应研究的烯烃底物类型较少，且主要集中在几种单取代烯烃上，因此有必要进一步拓展烯烃底物的种类。另外，迄今为止在该反应中有广泛底物适用性的优势配体仍屈指可数，因此发展新的手性配体，以期具有更好的反应性能，这仍将是今后不对称氢甲酰化反应研究的一个主要方向。

## 5.5　氢甲酰化串联反应

氢甲酰化反应产物醛类分子的化学性质比较活泼，可以发生多种类型的串联反应[92, 93]，如还原反应、对羰基的亲核进攻或对 $\alpha$-位亲电进攻等反应，制备性质稳定且具备高附加值的化学品，如醇类、胺类、缩醛和（不饱和）醛酮等（图 5.24）。

R　R′　[M]　$CO/H_2$　R　R′　H　O　醛　α-位与亲电试剂反应　羰基与亲核试剂反应

图 5.24　醛的转化途径

基于绿色环保、低能耗、原子经济性等原则[94, 95]，可以把烯烃的氢甲酰化与其他有机反应（如加氢、胺化、缩醛化、羟醛缩合、Mannich 反应等）相结合形成串联反应，即“一锅法”将烯烃转化为最终的目标产物（图 5.25）[96, 97]。

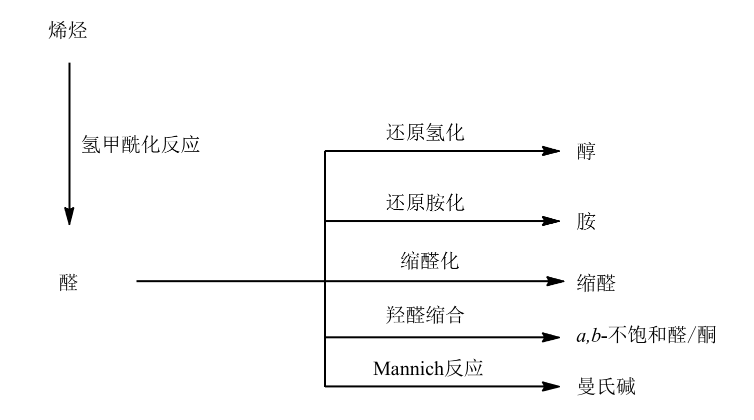



图 5.25　氢甲酰化串联反应类型

最理想的串联反应是无须额外添加催化剂，即单一催化剂不仅可以催化氢甲酰化反应，还能够催化其他反应[98]。与多步合成法相比，串联反应不仅可以简化反应过程，同时还能避免化学药品和反应溶剂的浪费，是现阶段最有研究价值的合成反应类型之一[99]。

由于一般烯烃都是简单易得的，因此烯烃的氢甲酰化串联反应作为一种简单高效的合成方法，在学术界以及工业界均备受关注。近年来已开发了多种氢甲酰化条件下的串联反应，如 C—O 键、C—N 键和 C—C 键形成的氢甲酰化串联反应。

## 5.5.1　氢甲酰化-氢化串联反应

通常氢甲酰化反应的最终目标是生产醇类化合物。从氢甲酰化过程中得到的醇类化合物可以用作有机溶剂、洗涤剂、增塑剂等。此外，生成的脂肪醇经过脱水能够选择性地产生 1-烯烃，即通过氢甲酰化—氢化—消除反应步骤可以生成增

碳烯烃[100]。原则上，主要有两类经由氢甲酰化制备醇的方法（图 5.26）。

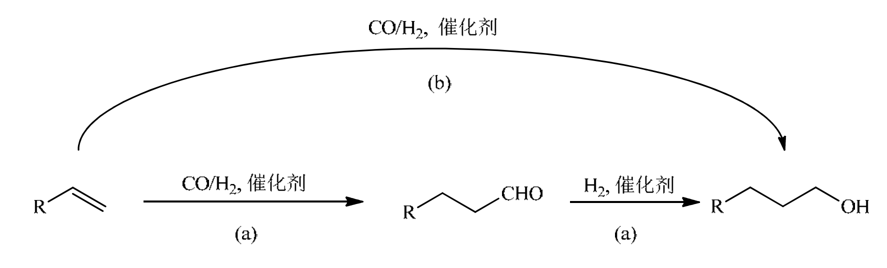



图 5.26　两种通过氢甲酰化制备醇的方法

（1）在各自独立的或在同一反应容器中，进行氢甲酰化反应后再进行氢化反应的两步法。在该方法中，两种反应可以在相同反应条件下或在不同反应条件下由两种催化剂完成。值得注意的是，通常催化氢甲酰化反应的催化条件与氢化反应是不同的。

（2）在还原条件下进行氢甲酰化反应的串联合成方法。通过氢甲酰化-氢化反应直接生成醇的方法更具有吸引力，因为这是一种缩短操作工艺，减少人力和总体成本的有效手段。图 5.27 给出了几种不同的氢甲酰化-氢化合成醇的过程。

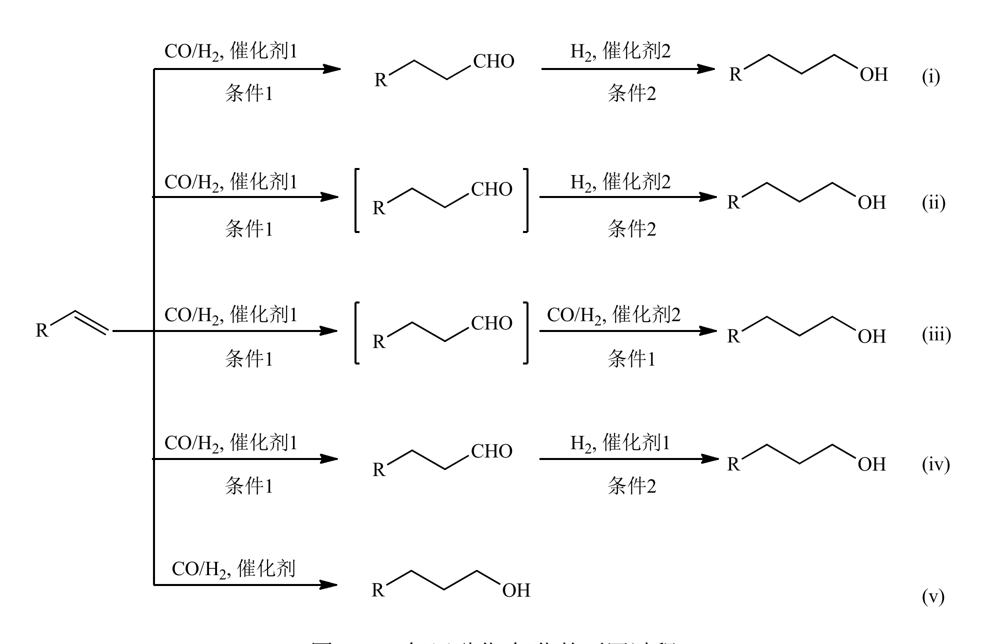



图 5.27　氢甲酰化-氢化的不同过程

（i）不同催化条件下，在不同容器中进行两步反应；

（ii）使用两种催化剂并使用不同反应条件的一锅反应；

（iii）使用相同的反应条件，用两种催化剂进行一锅反应；

（iv）使用在不同反应条件下操作的单一催化剂的一锅反应；

（v）使用在相同反应条件下操作的单一催化剂的一锅反应。

到目前为止，不同催化条件下，在不同容器中进行两步反应仍然是工业规模的首选反应模式之一。通常使用均相催化剂进行氢甲酰化反应，然后采用多相催化剂进行加氢反应。后一步反应可能在同一反应器或不同反应器中进行[101]。对于这两种变换的优势是，便于对单个反应条件进行最优调整。

需要关注的是，在氢甲酰化过程中已经生成的醛类化合物可能进一步与 $H_2$ 反应生成醇，或与 CO 和 $H_2$ 反应生成甲酸酯。在酸性条件下，醇与醛反应会生成缩醛和水，可以通过向氢甲酰化和加氢反应中加水来避免这种情况，既可以促进甲酸酯的水解又可以延缓生成缩醛反应的发生[102]。加水和稀释底物也有助于避免在加氢反应中发生 Canizzaro 反应（Canizzaro reaction）。

图 5.28 是一种通过寡聚烯烃氢甲酰化加氢反应合成 $C_{17}$ 醇混合物的过程[103]。首先通过将异丁烯、1-丁烯和异构体 2-丁烯的混合物（Raffinate Ⅱ）进行四聚以制备所需的异构 $C_{16}$ 烯烃。在钴水合物催化剂辅助的连续操作装置中进行氢甲酰化反应[104]，每小时有 2.2t 的烯烃可以转化为异构醛的混合物。最终在非均相 Co/Cu/Mo 催化剂存在下通过氢化反应得到相应的醇类混合物[105]。这些长链醇能应用于制备洗涤剂。

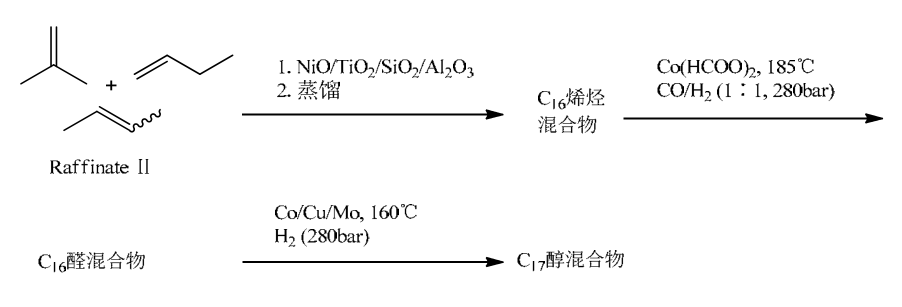



图 5.28　以 RaffinateⅡ为起始原料生产 $C_{17}$ 醇

1,4-丁二醇（1,4-butanediol，BDO）是四氢呋喃、$\gamma$-丁内酯等一些化学品的合成原料。烯丙醇经过氢甲酰化生成 4-羟基丁醛，再经过加氢进一步转化为 BDO 的串联反应已经有许多报道。其中，典型的方法是 Kuraray 过程（图 5.29）。第一步，在 2atm 的合成气压力下，以 $PPh_3/PPh_2(CH_2)_4PPh_2$[106]或 DIOP[107]为配体，在 65℃的甲苯中，用铑催化烯丙醇的氢甲酰化反应。螯合配体被认为有助于提升铑催化剂的寿命[108]。接着，用水萃取形成的 4-羟基丁醛，然后在纯氢气气流中用

Raney-Ni 催化剂还原。在拉曼光谱的监测下，通过测量 0～20%范围内烯丙醇含量，可以跟踪转化进程。

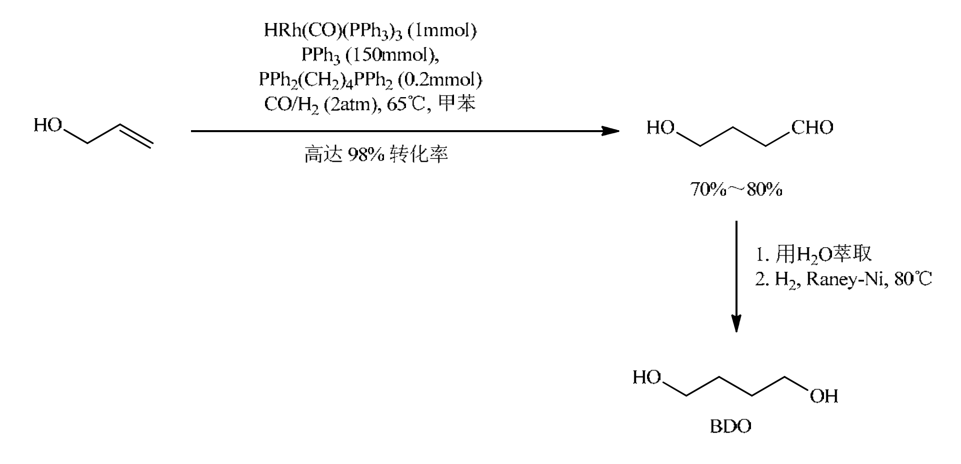



图 5.29　Kuraray 过程制备 1, 4-丁二醇

除了起始烯烃的异构化外，烯烃及醛的氢化反应是氢甲酰化-氢化串联反应中最常见的副反应（图 5.30）。这是因为催化氢甲酰化反应的催化剂同时也表现出较好的加氢活性[109]。因此，设计一种单一的催化剂，使其具有良好的氢甲酰化反应催化性能以及对醛的氢化反应具有高活性和化学选择性，是氢甲酰化-氢化串联反应研究的重要目标。

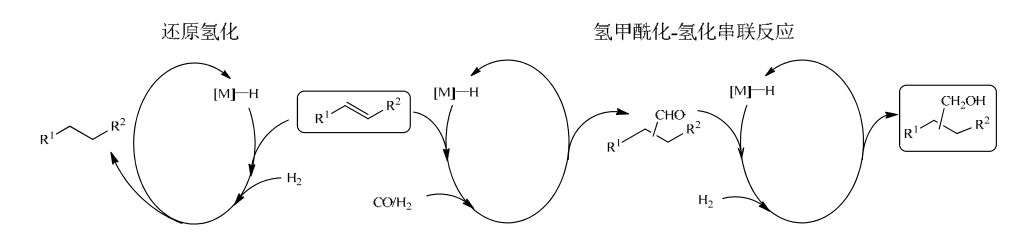



图 5.30　氢甲酰化与氢化的关系示意图

在氢甲酰化-氢化串联反应中，C═C 键比 C═O 键更容易被还原，导致产物中会产生初始烯烃的氢化产物。因此，该串联过程金属催化剂必须具有较高的氢化反应催化活性而又不丧失氢甲酰化反应的催化活性。通过适当地选择催化活性金属和有机配体，并通过调整反应条件有可能实现这一目的。

近年来，通过研究以 Co(Ⅰ)、Rh(Ⅰ)、Ir(Ⅰ)、Ru(Ⅱ)、Pd(Ⅱ)和 Pt(Ⅱ)等金属为催化剂前体，开发出高效的氢甲酰化-氢化串联反应体系，在这类反应体系中可以将烯烃完全转化为相应的醇类产物。

在以双齿叔胺 $Me_2N(CH_2)_4NMe_2$ 为配体，以金属铑为金属催化剂的条件下[110]，实现了不同的芳香族烯烃转化为相应的醇类产物的反应体系（图 5.31）。除了烯丙基苯，其他底物都以较高的收率得到相应醇类化合物。在该反应体系中，如以三乙胺（$NEt_3$）为配体时，反应产率将会降低，而在反应中以相应的双齿仲胺为配体时，实验发现反应不能顺利进行。

$[RhCl(COD)]_2$ (3.75mol%), $Me_2N(CH_2)_4NMe_2$ (15mol%)

CO (1.38MPa), $H_2$ (1.38MPa), MeCN, 60℃, 22h

OH 82%

Ar OH

Ar = 4-Cl-$C_6H_4$: 93%; 4-Ph-$C_6H_4$: 94%; 4-MeO-$C_6H_4$: 94%; 3-MeO-$C_6H_4$: 88%; 4-Me-$C_6H_4$: 96%; 2-Cl-$C_6H_4$: 77%; 2-Br-$C_6H_4$: 93%

HO 62%　OH 69%　OH 44%　HO 35% $b/l$ = 3.71：1

图 5.31　芳香族烯烃的氢甲酰化-氢化反应

$b/l$ 代表支链产物与直链产物之比

在反应中，合成气中的氢气可以使用其他氢源替代，如图 5.32 中的反应以硼氢化钠（$NaBH_4$）为还原剂实现了一步法从烯烃通过氢甲酰化反应合成醇类产物。在约 34bar 的条件下，在两性离子铑配合物的协助下，烯烃经氢甲酰化-氢化串联反应生成相应的醇类产物[111]。

R　催化剂, CO (34bar), $NaBH_4$　$^iPrOH$, $CH_2Cl_2$, 100℃, 22～30h　HO R + R OH　54%～95%

催化剂：$\bar{B}Ph_3$　+ Rh(COD)

图 5.32　$NaBH_4$ 作为氢源的氢甲酰化-氢化反应

近期，Fleischer 等实现了一种以咪唑膦为配体，十二羰基三钌为金属催化剂催化烯烃高效地转化为相应醇类产物的反应体系（图 5.33）[112]。该反应体系具有较好的底物普适性以及较好的直链选择性。值得一提的是，当以苯乙烯或异戊二烯为底物时，反应也能以较高的产率和较好的直链选择性得到相应的醇类化合物。

图 5.33　咪唑膦修饰的 Ru 催化的氢甲酰化-氢化反应

从使用不同催化剂和反应容器的单独的氢甲酰化和氢化步骤，到使用相同催化剂和同一反应条件的一锅反应，利用氢甲酰化技术从烯烃生产醇已经发展了多种方法。这些方法中，钴和铑催化剂被广泛应用，钌和钯催化剂也显示出良好的应用前景。串联反应的化学选择性可以通过有机共催化剂、氮配体和膦配体对催化剂的改性来优化。合成气或一氧化碳的其他来源，如多聚甲醛或二氧化碳也被使用。在大规模工业化生产过程中，钴催化的氢甲酰化仍然占据着主导地位，而铑催化剂则是氢甲酰化-氢化过程的首选。可以预见，在精细化学品生产中，更复杂的氢甲酰化-氢化串联反应更有价值，而且采用廉价金属或非金属的催化体系是未来研究的重要方向之一。

## 5.5.2　氢氨甲基化反应

氢氨甲基化（HAM）反应是指烯烃、合成气与氨、一级胺或二级胺的一锅反应。该反应得到多一个碳原子的二级胺或三级胺产物（图 5.34 中过程 A）。这一反应与现有的氢氨化反应（图 5.34 中过程 B）相对比，后者涉及在烯烃中直接添加胺。值得注意的是，为了在后一种情况下制备相同的胺，必须使用同系物烯烃[113]。烯烃的氢氨甲基化反应是合成各种胺及其衍生物的有效途径。

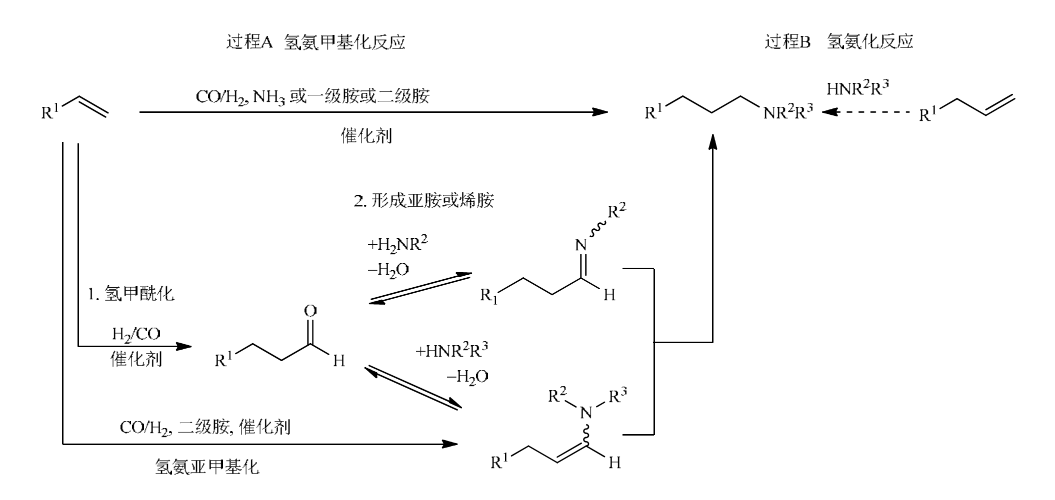



图 5.34　氢氨甲基化反应与氢氨化反应

*N*-乙基甲基丙烯胺在氢氨甲基化条件下，用常规有机溶剂通过分子内氢甲酰化反应生成相应的内酰胺化合物。由于中间体铑-酰基配合物中的羰基易被氮原子亲核进攻[114]（图 5.35），超临界 $CO_2$（$scCO_2$）条件下，在最终的结果中生成了吡咯烷产物。

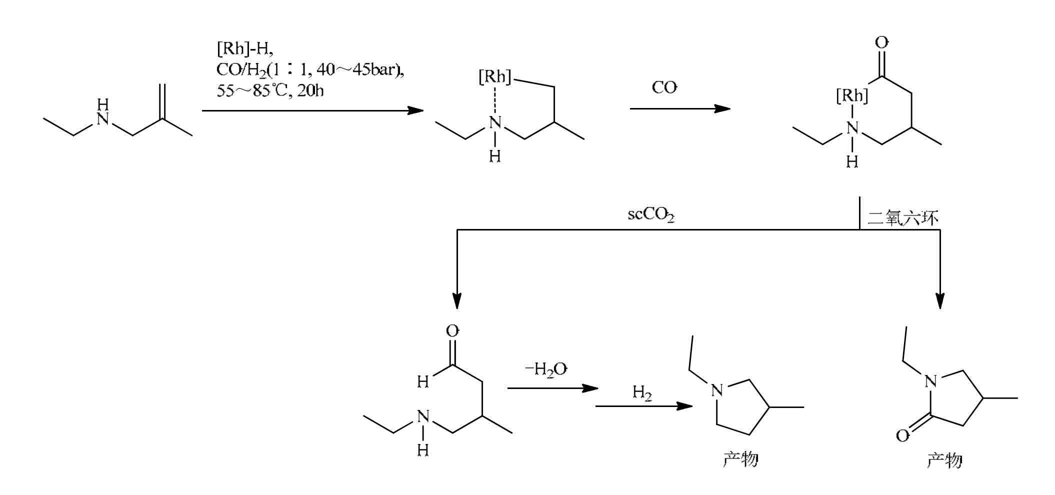



图 5.35　*N*-乙基甲基丙烯胺的氢氨甲基化反应

铑催化烯丙基胺的氨基内甲基化反应是合成 4-取代-2, 3-二氢吡咯系列化合物的一种有效方法（图 5.36）[115]，此类结构存在于多种具有生物活性的化合物中，对于医药中间体的合成具有重要的意义。

$R^1$–CH=CH–CH$_2$–NH–$R^2$ —[Rh(acac)(CO)$_2$, PPh$_3$; CO/H$_2$ (1∶1, 20bar); 甲苯, 8h]→ (52%～99%)

图 5.36　烯丙基胺分子内的氢氨甲基化反应

在有机化学领域中，氢氨甲基化反应是一类有用的串联反应。在合成气作用下，大量的烯烃和胺反应生成各种仲胺或叔胺。目前，研究主要集中在氢氨甲基化反应的新底物的开发、昂贵催化剂的回收利用以及寻找成本更低的催化剂。另一个有挑战的领域就是不对称的氢氨甲基化反应[116]。

### 5.5.3　氢甲酰化-缩醛化串联反应

醛的缩醛化是保护醛基及制备精细化学品的重要反应之一。基于绿色化学原子经济性和低能耗原则，从烯烃出发“一锅法”高选择性制备缩醛具有重要的意义。缩醛的形成是一种典型的醛加成反应（图 5.37），通常在 Lewis（路易斯）酸或 Brønsted（布朗斯特）酸存在的条件下进行。典型的副反应可能是形成相应的酯（烷氧羰基化），这是经由 CO 和醇同时加成到双键上[117]。

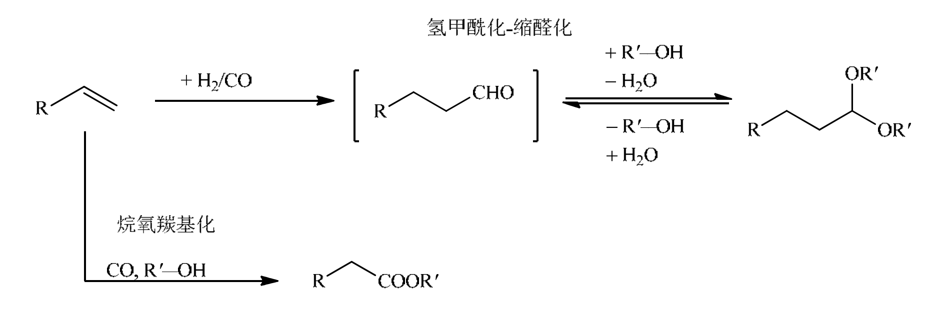



图 5.37　氢甲酰化-缩醛化串联反应原理及主要副反应

通过选择合适的催化剂，可以实现连续的氢甲酰化-缩醛化串联反应：①使用相同的催化剂；②使用两种不同的催化剂，第一种用于氢甲酰化，第二种用于缩醛化（图 5.38）[118]。

图 5.38　氢甲酰化-缩醛化串联反应类型

图 5.39 是一种特殊的氢甲酰化-缩醛化串联反应例子，烯烃底物分子在氢氧基化烯烃的氢甲酰基化过程中，形成环状半乙酰化的中间体。该中间体在外加醇类化合物的作用下，环状的半缩醛可以进一步反应，生成非对称的环状缩醛；或通过氢化可得二醇化合物，在胺存在的情况下，可以生成氨基醇，这两类化合物都是非常有用的精细化学品；或在氧化条件下可以生成酯或酰胺[119]；经历脱水则可以生成环烯醚/胺。

图 5.39　氢甲酰化-分子内缩醛化及产物转化

1, 3-丁二烯的氢甲酰化反应也比较特殊，主要有两个反应途径（图 5.40）。途径 a 的氢甲酰化过程中经常得到 3-戊烯醛异构化产物。由于共轭异构体 2-戊烯醛热动力学更稳定，因此，它不太容易受到氢甲酰化的影响，并且经常在合成气氢化作用下产生戊醛。途径 b 是双氢甲酰化路线[120, 121]，即在第一步中，由氢甲酰化-缩醛化串联反应生成不饱和缩醛，在第二个氢化甲酰化步骤中，生成第二个醛基，最后在酸性条件下脱保护得到二醛类化合物。

图 5.40　1,3-丁二烯的氢甲酰化串联反应

氢甲酰化-缩醛串联反应现在是氢甲酰化体系中最重要的反应之一。通过特殊的反应条件控制，可以避免乙酰基的形成。另外，串联反应是保护羰基的重要途径，有利于在精细化工和批量生产中构建有价值的中间体和最终产品。

### 5.5.4　氢甲酰化-羟醛缩合串联反应

羟醛缩合是形成 C—C 键的重要反应[122]，能在 Lewis 酸或 Brønsted 酸和碱催化下进行。$\alpha,\beta$-不饱和醛酮作为羟醛缩合的产物，是重要的精细化工产品，被广泛应用于食品、精细化工、农业和医药等领域，同时也是许多有机合成过程中关键的中间体[123, 124]。

在氢甲酰化反应过程中，通常会得到产物醛自缩合的副产物[125, 126]，因此可以把氢甲酰化和羟醛缩合结合成串联反应。但该串联反应在实际反应过程中会经常发生混合羟醛缩合，反应的选择性无法有效地控制（图 5.41）。

图 5.41　氢甲酰化-羟醛缩合串联反应

为了避免反应中出现的区域选择问题，通常需要选用具有导向基团即功能化

的烯烃作为底物，如 2-甲酰基-*N*-烯丙基吡咯的串联反应[127]。底物发生氢甲酰化反应得到正构醛与异构醛，其中只有正构醛可以作为烯醇亲核试剂发生后续羟醛缩合，自身成环，再经脱水得到 7-甲酰基-5,6-吲哚嗪（图 5.42）。因此，为了扩大底物的普适性，需要对催化剂进行设计与改造，以达到有效调控区域选择性的目的，这在有机合成领域具有很大的科学意义。

图 5.42　氢甲酰化-羟醛缩合串联反应合成 7-甲酰基-5,6-吲哚嗪

氢甲酰化-羟醛缩合串联反应是一个具有较高经济性的反应，如能用于生产 2-丙基庚醇（2-PH）。2-丙基庚醇是增塑剂醇的组成部分之一，并且能应用到化妆品生产中[128]。在工业生产上，转化通常采用三步法，首先是同分异构体丁烯发生氢甲酰化反应，然后形成的正戊醛经由羟醛缩合反应，最后碳碳双键与醛基发生氢化反应[129]。类似的过程可用于生产另一种增塑剂醇——2-乙基己醇（2-EH）[130, 131]。

图 5.43 是在添加剂如癸酸锌存在下，用膦改性的钴催化剂通过一锅法（羟醛缩合/醇醛缩合 + 氧化反应）合成 2-EH[132]。与氢气相比，以氢氧化钾为碱和少量过量的一氧化碳也可以实现高收率的 2-EH 合成[133, 134]。

图 5.44 是一种氢甲酰化-交叉醛醇缩合反应串联的过程[135]。第一个甲酰基由一个末端烯烃的铑催化的氢甲酰化反应生成。第二步使用 L-脯氨酸作为醛醇缩合反应的有机催化剂，与另一种醛反应生成醛醇。通常为实现高度立体选择性的转化，需要较多的有机催化剂。最后一步经 $NaBH_4$ 还原，形成 1, 3-二醇。

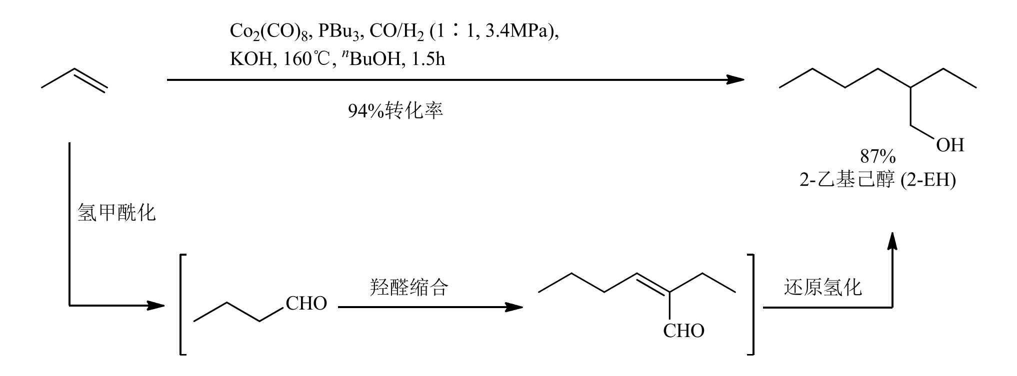



图 5.43　钴催化 Aldox 过程

图 5.44　氢甲酰化-交叉醛醇缩合串联反应

环状烯烃的氢甲酰化-醛醇缩合反应如图 5.45 所示[136]，该反应以 $P(OPh)_3$ 为配体。总的来说，环状底物和试剂的非对映体选择性均低于无环烯烃和醛类的反应。

图 5.45　环状烯烃与酮的氢甲酰化-交叉醛醇缩合串联反应

在图 5.46 所示的串联氢甲酰化反应中[137]，在几种商业化单齿[如 $PPh_3$、

$P(OPh)_3$]和二齿{dppb[1, 4-双(二苯基膦基)丁烷]、Xantphos、DPEphos}膦配体中，只有双邻苯二甲酸酯与卡宾有机催化剂结合得到满意的结果。卡宾有机催化剂由维生素 $B_1$ 与三乙胺反应产生。利用该体系，一系列的末端烯烃可以转化成相应的 $\alpha$-羟基酮。

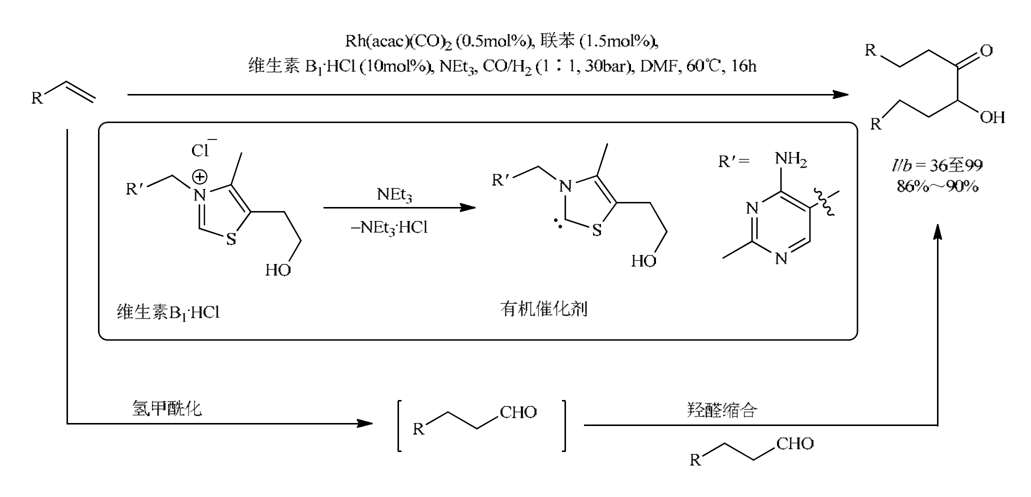



图 5.46　末端烯烃向 $\alpha$-羟基酮的转化

此外，还可以通过不饱和酮的加氢反应形成氢甲酰化-羟醛缩合-加氢串联反应，实现从烯烃到饱和酮的一锅转化。

### 5.5.5　氢甲酰化-曼尼希反应串联反应

曼尼希反应（Mannich reaction）是有效构建含氮分子的转化过程。在该反应中的三种组分，即两种羰基化合物和胺，通常在酸催化下反应形成一种 $\beta$-氨基-羰基化合物（也称为曼氏碱）[138, 139]。曼尼希反应作为天然产物合成和药物化学中的关键步骤在工业生产中具有非常重要的应用。烯烃发生氢甲酰化反应生成的醛，可作为曼尼希反应的底物被进一步转化。因此，将氢甲酰化与曼尼希反应串联，可直接由简单的原料烯烃转化为曼氏碱（图 5.47）。

图 5.48 的氢甲酰化-曼尼希反应串联反应是在金属催化与有机催化协同作用下完成的[140, 141]，反应速率和立体选择性与温度密切相关。在室温下，几乎观察不到烯烃的转化，而在 40℃时，在 3 天内烯烃完全转化。此外，底物的性质对反应的结果也有很大的影响，但不能归纳出一般的趋势。

图 5.47　氢甲酰化-曼尼希反应串联反应

图 5.48　金属催化与有机催化协同完成氢甲酰化-曼尼希反应串联反应

### 5.5.6　其他氢甲酰化串联反应

Strecker 反应（Strecker reaction）是一种常用的合成氨基酸的方法，以发现者 Adolph Strecker 命名。该方法用醛（或酮）与氯化铵和氰化钾混合水溶液反应，生成 $\alpha$-氨基腈，再经水解得到氨基酸。起初是用氢氰酸和氨作试剂，经 Zelinski 改进后，用氰化钾和氯化铵代替了氢氰酸和氨，从而避免了直接使用氢氰酸或氰化铵，反应后得到同样的产物。用氯化铵反应，生成伯胺；用伯胺或仲胺反应，生成取代的氨基酸；用酮反应，生成 $\alpha, \alpha$-二取代的氨基酸。

在 Strecker 反应中[142]，乙醛也可以与胺和 HCN 逐步反应（图 5.49）。该方法底物普适性高，如起始烯烃可以是直链或环状的，胺类也有多种选择。形成的 α-氨基腈可被水解产生 α-氨基酸。在氢化作用下，可以生成 1,2-二胺，用于构建氨基功能化的中间体。

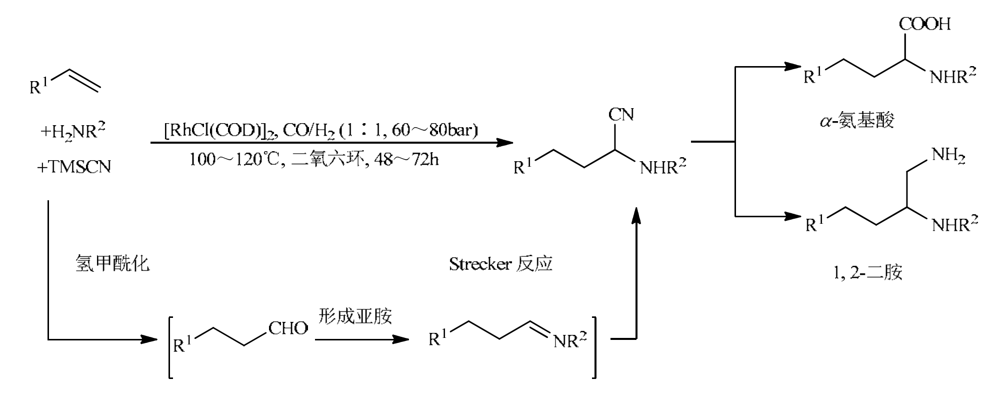
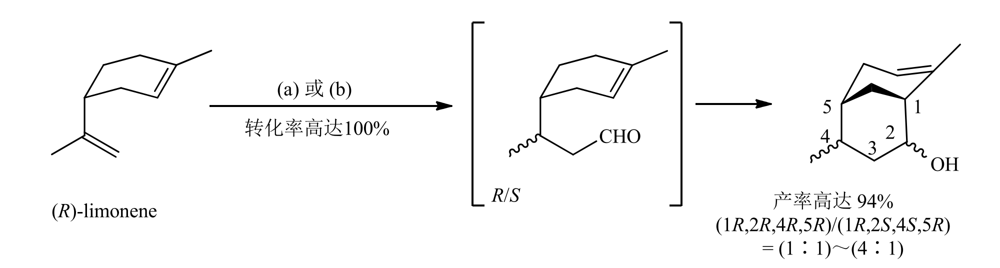



图 5.49　氢甲酰化-Strecker 反应串联反应

4,8-二甲基二环基[3.3.1]壬-7-烯-2-醇是一种具有特殊气味的化合物。该化合物可以通过柠檬烯（*R*-limonene）的氢甲酰化-分子内环化串联反应获得。图 5.50 所示的方法中[143]，（a）为通过 Pt/Sn 催化的氢甲酰化一步制备醇，铂和锡对于最后的环化过程必不可少；（b）是以 $PPh_3$/PPTS 或 P[O(*o*-$^t$BuPh)]$_3$/PPTS 为配体，使用铑配合物催化的串联反应过程。




反应条件:
(a) $PtCl_2$(dppb), $SnCl_2$, $PPh_3$, $CO/H_2$ (1∶1, 9MPa), 130℃, 苯, 50h
(b) $[Rh(COD)(OMe)]_2$, $PPh_3$/PPTS 或 P[O(*o*-$^t$BuPh)]$_3$/PPTS, $CO/H_2$ (1∶1, 80atm), 80~120℃, 甲苯, 2～24h

图 5.50　柠檬烯的氢甲酰化-环化反应

第一例氢甲酰化-烯化-氢化串联反应如图 5.51 所示[144]。邻二苯基膦苯基团作为立体定向基团，在氢甲酰化过程中建立了最终主导的立体选择性。随后，用

Wittig 内𬭩盐进行烯化生成 *E*-构型的烯醛，而烯醛又与在氢甲酰化步骤中已经活化的铑催化剂进行氢化反应。串联反应的总收率为 36%～82%。主要的副反应是起始烯烃底物的氢化反应。通过缩短反应时间，串联反应步骤可以停止在 $\alpha,\beta$-不饱和酮。有证据表明，*o*-DPPB（*o*-$Ph_2$P-苯甲酸酯）通过与铑的中间体配位提高了催化剂的氢化活性。

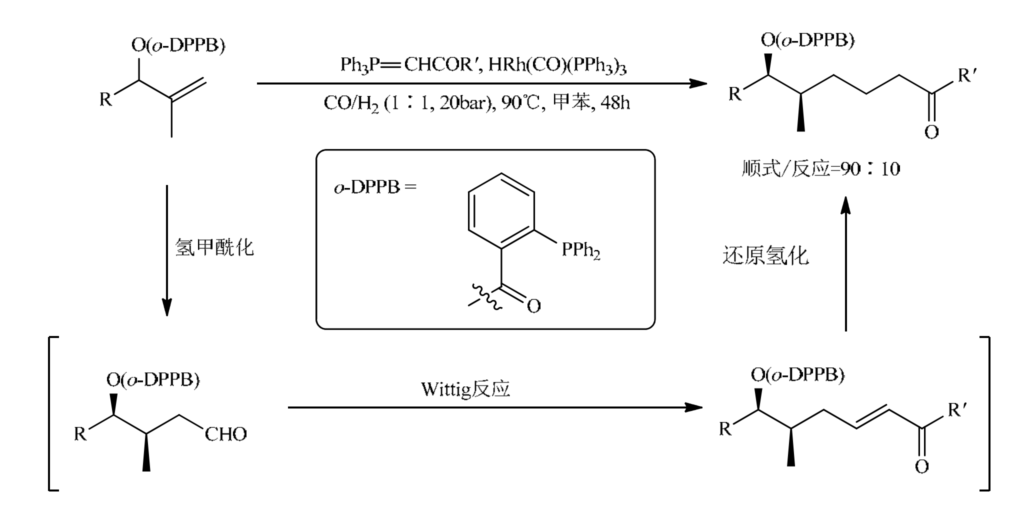



图 5.51　氢甲酰化-Wittig 反应-氢化串联反应

氢甲酰化反应与其他 C—C、C—O、C—N 键的形成反应相结合越来越受到关注，特别是在天然产物合成方法中，作为高度复杂的反应步骤的一部分，醛基为后续的碳链延伸开辟了许多可能性。

## 5.6　氢甲酰化反应新体系

传统的氢甲酰化反应主要是指烯烃与合成气的反应，即合成气是氢甲酰化过程中不可缺少的组成部分。因此，合成气的制备和运输是氢甲酰化工业的重要环节，同时也是限制氢甲酰化工业进一步发展的重要因素之一。

合成气几乎可以来自任何碳源，如天然气、粗油、煤炭等[145]。然而，目前工业上制备合成气最常用的方法仍然是甲烷水蒸气重整（steam methane reforming，SMR），以及其他碳源的部分氧化（partial oxidation，POX）或者自热重整（autothermal reforming，ATR）等。这些方法主要是以化石资源为原料，能耗高，可持续性差。另外这些方法生产的合成气的纯度也难以达到要求，需要进一步提纯。这是因为杂质可能对氢甲酰化所使用的催化剂的长期稳定性有着显著的

影响，同时反应的转化率和选择性也会随之受到影响。合成气的运输也存在着很大的问题。目前，合成气最普遍和便捷的运输方式是管道输送。然而管道运输的安全性，尤其是当输送 CO 的管道通过人口密集的居民区时，其安全性一直受到人们的质疑。

因此，寻找相对廉价、毒性较小并且便于运输的合成气或 CO 的替代品，吸引了化学家的注意。此外，探寻氢气分子的其他来源，如甲酸，也有重要意义。科学家曾总结了羰基化学领域，包括氢化酯化、氢氧羰基化、烷氧羰基化、氢化酰胺化、氨羰基化、Pauson-Khand 反应等，不使用气态 CO 的主要研究进展，并在近两年对此方面的内容进行了再总结和更新[146, 147]。

此节内容着重介绍在精细化学品领域，无须合成气的氢甲酰化过程。CO 和/或 $H_2$ 的相关来源可以是甲醛、多聚甲醛、$CO_2$、甲醇、甲酸、甲酸甲酯等，它们主要的不同点是碳原子拥有不同的氧化态。甲醛和多聚甲醛可以分解为等量的 $H_2$ 和 CO。甲醇可以产生一倍量的 CO 和双倍量的 $H_2$。甲酸、甲酸甲酯和 $CO_2$ 均含有较高氧化态的碳，它们需要还原条件（主要是 $H_2$）来生成合成气。近几年，在均相催化剂存在下，利用生物质降解产生的伯醇和仲醇来产生合成气也引起学术界的广泛关注和研究。

### 5.6.1　甲醛或多聚甲醛作为合成气来源

甲醛和多聚甲醛可以原位生成合成气。甲醛的水溶液被称为福尔马林，其饱和水溶液中体积分数约为 40%，质量分数约为 37%，该产品已经完全商品化。甲醛通常由金属催化的甲醇的氧化（Formox 工艺）来大宗生产，每年通过此法生产的甲醛达数百万吨[17]。多聚甲醛是甲醛的固体聚合产品（熔点为 120℃），其平均聚合度为 8～100 单体，加热时可解聚成甲醛。到目前为止，甲醛的三聚产物 1, 3, 6-三噁烷还未在氢甲酰化过程中得到应用。

利用甲醛进行氢甲酰化反应一般需要使用过渡金属催化剂（如铑、铱、钌或钴等），对甲醛进行脱羰基化[148]，之后存在两种不同的机理（图 5.52）。一种路径是分子间过程，甲醛首先分解产生 CO 和 $H_2$，然后用于烯烃氢甲酰化。另一种路径是分子内过程，即氢甲酰化反应可以通过将瞬态金属酰基配合物中的甲酰基转移给与之配位的烯烃进行，此过程无须 $H_2$ 和 CO 的释放和参与。两种机理可能同时存在，相互竞争，实际过程中的反应途径依赖于反应条件[149]。

使用多聚甲醛作为合成气来源可实现苯乙烯的氢甲酰化（图 5.53）[150]，在铑催化剂存在下主要得到醛类产物。相同条件下，$RhCl(PPh_3)_3$ 或 $Ru(CO)_3(PPh_3)$几乎没有活性。将反应温度从 120℃提高到 150℃，醛的收率下降，同时醇和酯成为主产物。

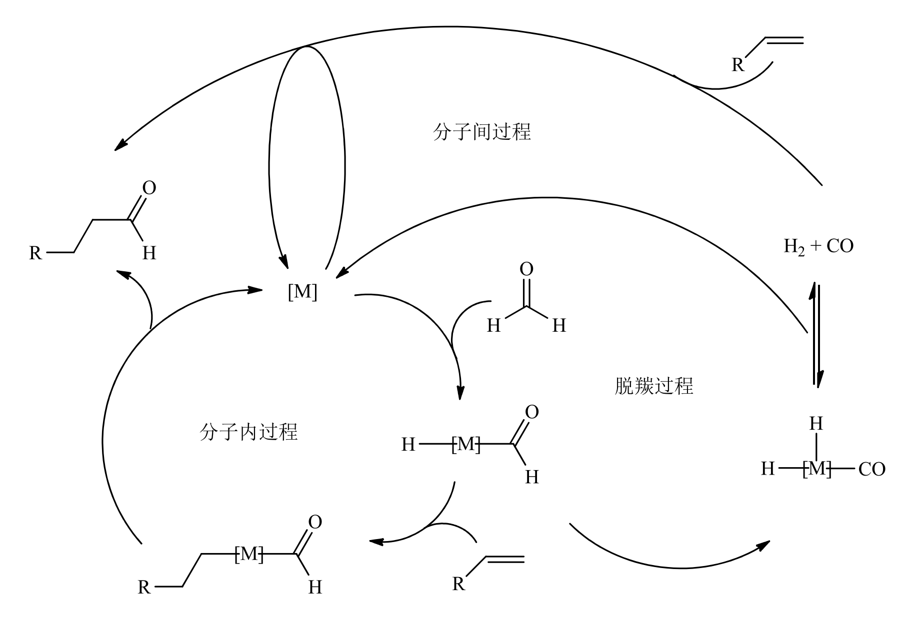



图 5.52　使用甲醛进行氢甲酰化的两种机理

Ph + $[CH_2O]_n$ —— $H_2Rh[OC(O)OH](^iPr_3P)_2$, 120℃, THF, 转化率73% ——→ CHO/Ph (54%) + [OH/Ph, $CO_2Me$/Ph, Ph]

烯烃/$[CH_2O]_n$ = 1∶2.5

图 5.53　使用多聚甲醛实现烯烃的氢甲酰化

通过研究 $HRh(CO)(PPh_3)_3$ 存在下，利用多聚甲醛实现烯丙醇的氢甲酰化过程（图 5.54）[151]，发现与合成气反应中的效果类似，底物烯丙醇中的羟基作为导向基团，通过与催化剂形成环状过渡态控制反应的区域选择性，产物的直链/支链异构比（*l*/*b*）最高可达 21。加大膦配体的用量或者向反应中通入合成气可以抑制直链醛产物的形成。

HO + $[CH_2O]_n$ —— $HRh(CO)(PPh_3)_3$, $PPh_3$, 100℃, THF ——→ HO—CHO

烯烃/$[CH_2O]_n$ = 1∶2.5

26%

*l*/*b* = 21

图 5.54　使用多聚甲醛实现烯丙醇的氢甲酰化

研究人员发现，与使用合成气实现的氢甲酰化相比，在含有两个双膦配体的铑配合物存在下，使用多聚甲醛的反应效果最好[152]。而且，含有铑的小螯合环对反应是有利的，因为与$[Rh(diphos)_2]^+$类型配合物的反应速率会随着两个磷原子之间碳链的增长而下降。此外，这种双配体配合物的活性高于 $HRh(CO)_2(diphos)$型催化剂的活性。后者在合成气参与的氢甲酰化反应中活性更高。

两种铑催化剂[Rh(BIPHEP)、Rh(Nixantphos)]的组合对反应更为有利（图 5.55），一个用于甲醛的分解，另一个用于烯烃的氢甲酰化[153]。使用该体系，反应以 95%的产率和 97∶3 的 *l*/*b* 得到相应的醛。使用多聚甲醛比使用福尔马林需要更长的反应时间，BIPHEP 和 Nixantphos 两种配体给出了类似的结果。

图 5.55　使用多聚甲醛或福尔马林实现 1-癸烯的氢甲酰化

在甲醛作为合成气来源的不对称氢甲酰化反应中[154]，手性助剂(*S*,*S*)-Ph-BPE 在此过程中表现良好，而(*S*)-BINAP、(*R*,*S*)-BINAPHOS 或(*S*,*S*)-BDPP 等在转化率、收率以及区域选择性和对映选择性方面则明显较差。在优化的反应条件下，布洛芬和奈普生的醛类前体被成功合成（图 5.56）。通过外部添加 CO，反应的速率减慢。

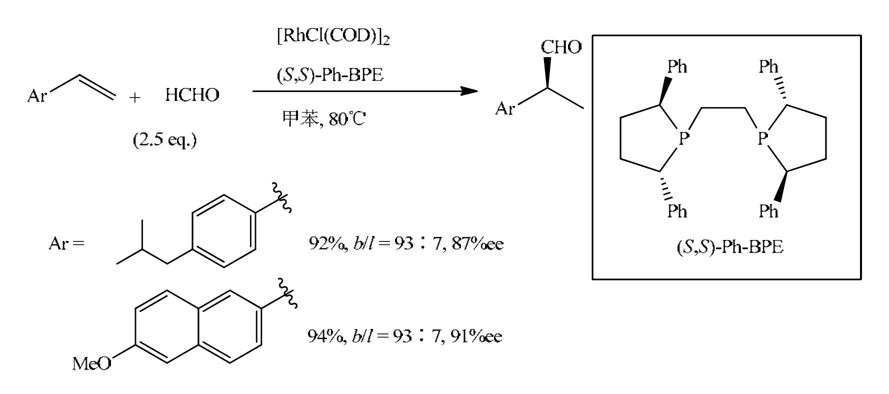



图 5.56　乙烯基芳烃与甲醛（37%水溶液）的不对称氢甲酰化反应

研究发现，微波辐射也有助于甲醛参与的氢甲酰化过程[155]。如图 5.57 所示，微波条件下，使用福尔马林和搭配两种不同膦配体的铑催化剂实现了氢甲酰化-环化串联反应，经过后面的 *N*,*O*-缩醛化步骤实现了一锅环化反应。

图 5.57　微波辐射实现氢甲酰化-缩醛化串联反应

由于氢在大多数有机溶剂中的溶解度低于 CO，因此加入外部氢气通常对反应有利。例如，在 5～10atm 的氢气下使用福尔马林进行 1-辛烯的氢甲酰化反应，无论使用哪种溶剂，反应的转化数（turnover number，TON）和产物的直链选择性均可以提高 2～3 倍[156]。

以甲醛为合成气来源的氢甲酰化反应的底物范围可以扩展到炔烃[157]。图 5.58 是由水溶性 TPPTS[3, 3′, 3″-亚膦基三（苯磺酸）三钠盐]/铑催化的炔烃氢甲酰化过程。该反应可以在水中进行（加入表面活性剂可以提高底物溶解度），最终以高达 98%的收率得到 *α*,*β*-丁烯酰内酯。值得一提的是，使用福尔马林的产率高于使用多聚甲醛或合成气的结果（$CO/H_2$ = 1∶1, 1atm）。

dppp = 1, 3-双(二苯基膦)丙烷
SDS = 十二烷基硫酸钠

图 5.58　甲醛为合成气替代物实现水相中炔烃的氢甲酰化反应

图 5.59 是利用无合成气的氢甲酰化反应来合成天然存在的哌啶类化合物（如(−)-coniine）[158]的过程。通过不饱和二芳基胺对丁醛进行氨基烯丙基化，随后用 Boc 保护氨基来合成底物手性烯丙基胺。使用 BIPHEP 和 Nixantphos 作为配体，

铑作为催化剂，通过氢甲酰化反应得到手性二氢吡啶。产物手性二氢吡啶氢化并去除保护基后，即可得到哌啶生物碱。以类似的方式，可以制备(+)-allosedridine 和(+)-sedridine。

CHO + Ar Ar $H_2N$ —— 1. 手性硼酸 2. HCl, THF → $NH_2$ HCl —— $Boc_2O$ →

NHBoc —— $[RhCl(COD)]_2$ BIPHEP, Nixantphos 多聚甲醛, 甲苯, 90℃ → N Boc 71% —— 1. [Pd], $H_2$ 2. HCl → N H HCl (−)-coniine

图 5.59　使用多聚甲醛的氢甲酰化反应合成哌啶类化合物

## 5.6.2　$CO_2$ 作为 CO 来源

另一种原位产生合成气的替代方法是二氧化碳与氢的反应（逆水煤气转换，RWGS）。均相钌催化剂在这方面显示出独特的活性。在 $Ru_3(CO)_{12}$ 在二(三苯基膦)氯化亚胺（[PPN]Cl）存在下，总压力约 78.5bar 条件下，能将 $CO_2$ 还原成 CO（图 5.60）[159]。此反应需要在高温下进行，在 100℃以下则没有 CO 生成。在具有给电子性质的溶剂，如 *N*-甲基吡咯烷酮（NMP）或 *N*, *N*-二甲基乙酰胺（DMA）中，反应表现出最高的活性。根据红外光谱研究，一般认为该反应经历了以下机理（图 5.61）[160]。

$$CO_2 + H_2 \xrightleftharpoons{Ru_3(CO)_{12},\ [PPN]Cl,\ NMP,\ 160℃} CO + H_2O$$

1∶3

图 5.60　通过钌催化的逆水煤气变换生成 CO

在开始阶段，由于溶剂分子的竞争，配合物$[RuCl_3(CO)_3]^-$释放出一个 CO。接着，通过 $H_2$ 的作用得到氢化配合物。该阴离子配合物$[HRuCl_2(CO)_2(solv)]^-$能够接受 1 倍量的 $CO_2$。质子化并脱水后，络合的 $CO_2$ 转化为 CO 配体。最后氯化物的加入使催化剂再生。

此外，使用联吡啶（bpy）配体改性的二氧化硅浸渍的钌配合物，也可以作为

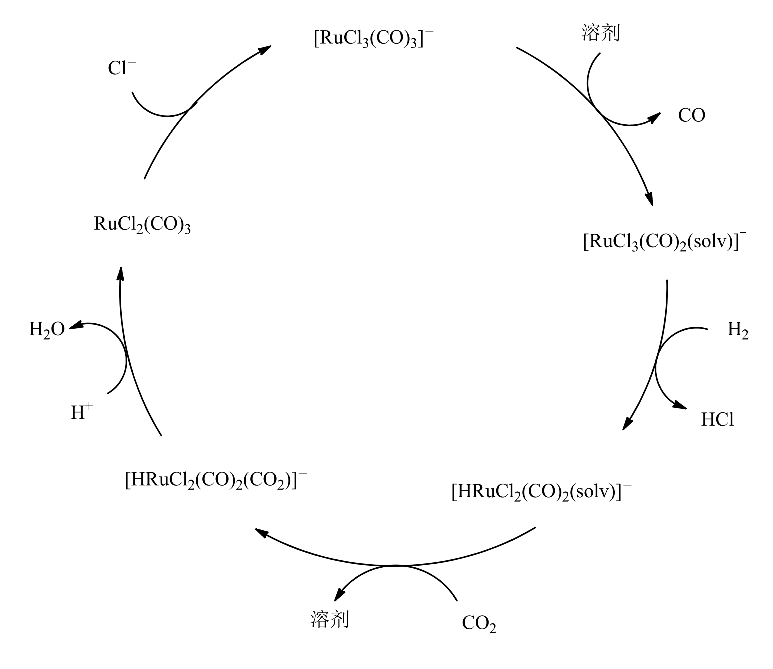



图 5.61　钌催化的逆水煤气变换的机理

逆水煤气变换过程的活性催化剂[161]。在 CO 气氛下，将催化剂前体转化为活性物质的步骤中，NaOH、KOH 或 $Na_2CO_3$ 等碱性物质是必要的[162]。经 NaOH 预处理的$[Ru(bpy)(CO)_2Cl]_2/SiO_2$ 催化剂活性最高，在 150℃下的 TOF 为 14500mol $CO_2$/(Ru mol·24h)。该反应可以在流动反应器中进行，$[Ru(bpy)(CO)_2Cl]_2$ 在弱酸性的三氧化二铝上的异构化作用提高了催化活性[163]。

在烯烃（CO 受体）存在条件下，氢甲酰化可以与逆水煤气变换法相结合，并且盐的加入对反应的顺利进行有利。一般而言，反应速率以 $I^-$＜$Br^-$＜$Cl^-$的顺序增加，这与相应卤化物的质子亲和能相一致。由于钌催化剂的还原能力很强，形成的醛被立即还原成相应的醇。除了 $Ru_3(CO)_{12}$，$H_4Ru_4(CO)_{12}$ 也可被用于环己烯的相关反应中（图 5.62）[164]。在没有 LiCl 或 $RuCl_2(PPh_3)_3$ 的情况下，烯烃底物优先发生氢化。

$H_4Ru_4(CO)_{12}$, LiCl
$CO_2$ (40bar), $H_2$ (40bar)
NMP, 140℃
OH　+　CHO

图 5.62　钌催化基于逆水煤气转换的氢甲酰化反应

除了 LiCl，$Li_2CO_3$ 也可以与$[Ru_3Cl_2]_2$搭配使用[165]。增加 $CO_2$ 和 $H_2$ 的总压力，不仅促进了逆水煤气变换，而且增加了醛的产量[166]。此外，一种羰基钌的聚合物材料$[Ru(CO)_4]_n$也被用作催化剂前体[167]，在所应用的反应条件下可以转化为 $Ru_3(CO)_{12}$。

另一例以 $CO_2$ 为合成气来源的钌催化剂体系是配体改性的钌催化剂用于氢甲酰化-氢化串联反应。例如，在以环己烯为底物的反应中（图 5.63）[168]，单齿亚磷酸酯配体优于双齿亚磷酸酯或 $PPh_3$，然而配体大量过量会阻碍该反应的进行。值得一提的是，亚磷酸盐改性的钌催化剂在二次使用时仍然可以保持稳定状态。$H_2$ 与 $CO_2$ 分压比的增加会导致烯烃底物的氢化，并且在所有条件下都有少量醛生成。基于此方法，一些其他的环状或非环状烯烃均可以顺利转化为相应的醇，收率为 45%～88%。



图 5.63　使用 $CO_2$ 实现氢甲酰化-氢化串联反应

图 5.64 是较为新颖的通过 $CO_2$ 脱氧还原和烯烃氢甲酰化一锅法合成醛的反应[169]。该反应以廉价易得的聚甲基氢硅氧烷（polymethylhydrosiloxane，PMHS）为还原剂，在较为温和的条件下将 $CO_2$ 还原成 CO，后者参与 Rh 催化的简单烯烃氢甲酰化反应，以较高的催化效率及优秀的区域选择性分离得到相应的醛。初步



图 5.64　铑催化的使用 $CO_2$ 和硅烷实现烯烃的氢甲酰化反应

的机理研究表明，$CO_2$ 在 Lewis 碱性溶剂 NMP 中首先被 PMHS 还原成 CO，并伴随形成了少量的 $H_2$ 和 HCOOH。$CO_2$ 还原所生成的 CO 在金属铑-膦配合物催化下与 $H_2$ 和烯烃发生氢甲酰化反应，从而得到了相应的醛。在醛和 $CO_2$ 同时存在的反应体系中，$CO_2$ 优先与硅烷 PMHS 反应，直至后者消耗殆尽，从而保持醛不被还原为相应的醇。该工作首次以 $CO_2$ 作为 CO 替代品，实现烯烃氢甲酰化反应并分离得到醛，是 $CO_2$ 作为 $C_1$ 资源化学利用的一条新路径。

### 5.6.3　醇类作为合成气来源

在温度大于 200℃时，甲醇可以通过负载在三氧化二铝板上的钯催化剂转化为 CO 和 $H_2$[170]。由于反应是吸热的，所以一般使用快速换热器，如平板式换热器。反应的整体转化基于以下步骤：①将甲醇解离吸附为甲氧基和氢，两者均吸附在钯侧；②甲氧基分解成 CO 和 $H_2$；③表面上 CO 和 $H_2$ 的解吸附。动力学研究证明第二步是决速步骤，而且表面氢物种增强了甲氧基的分解。目前，已经有利用甲醇实现丙烯氢甲酰化的报道[171]，不过此方向还有不少问题亟待解决。

伯醇和仲醇广泛存在于天然产物中，是生物质衍生的平台分子。但是对于它们的利用具有明显的挑战性[172]。科研人员发现，通过使用均相铱催化剂，伯醇可转化为合成气[173]。例如，较高温度下，在膦改性的铱配合物的作用下，1.0mmol 的 2-萘基甲醇可以形成 42.4mL 气态化合物（图 5.65）。



图 5.65　2-萘基甲醇的脱氢脱羰作用

几种其他的伯醇也可以通过这种方式转化为相应的烷烃和合成气，反应可能经历以下机理（图 5.66）。该机理由脱羰循环和脱氢循环组成，其中配位不饱和铱配合物作为这两种循环的共同中间体。

这种铱催化的合成气的制备可以与铑催化的苯乙烯的氢甲酰化反应结合起来[174]。对于醇类组分，几种天然存在的多元醇，如山梨糖醇、甘露醇、木糖醇和甘油，被应用到反应中。该过程在两个独立的反应器中进行（图 5.67）。反应器 A 中，在 1mol%铱催化剂的作用下，合成气的压力保持在小于 0.5bar。从剩余的脱氧产物的收率（高达 89%）可以推知，该过程具有较高的转化率。在普通的铑催化剂作用下，以上方法产生的合成气足以将反应器 B 中的苯乙烯转化成目标产物异构化醛，而且目标产品在 66h 内可以获得高达 98%的收率。

图 5.66　铱配合物催化醇分子产生合成气

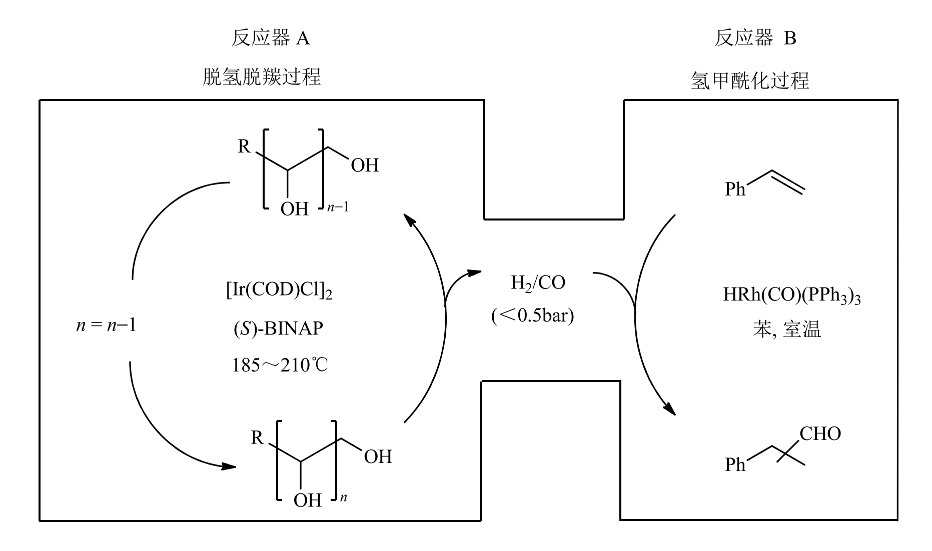



图 5.67　从多元醇生成合成气并用于氢甲酰化反应

铱催化伯醇的脱氢化羰基化反应也有新的应用（图 5.68）[175]，通过巧妙地利用双管封闭体系，1,6-己二醇能够作为一种方便的合成气替代物。该体系可以在较低的压力（1.5～2.4bar）下连续释放合成气混合物，进而被用于烯烃的氢甲酰化反应，并以中等到良好的收率得到各种醛类。在反应管 1 中，$[Ir(COD)Cl]_2$ 和 *rac*-BINAP 体系可以实现醇类底物的脱氢和脱羰过程，得到合成气。合成气源源不断地流向反应管 2，在 $RhH(CO)(PPh_3)_3$ 的作用下实现烯烃的氢甲酰化反应。反应过程中发现，相比于 1-戊醇、苄醇、1,5-戊二醇等其他醇类，1,6-己二醇是该串联反应的最佳合成气来源。

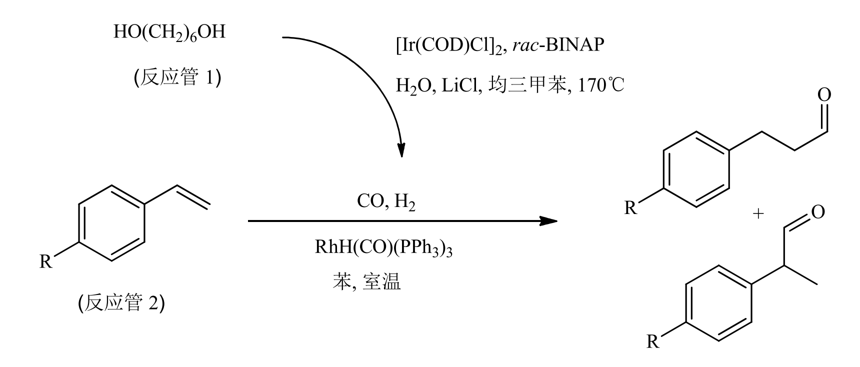



图 5.68　伯醇作为合成气源实现氢甲酰化反应

## 5.6.4　甲酸及其衍生物作为合成气来源

在 $PCy_3$ 改性的铑催化剂存在下，合成气中的氢气可以使用 HCOOH 来代替（图 5.69）[176]，在大约 7bar CO 压力下，数十种末端烯烃成功实现了氢甲酰化。与使用合成气的反应相比，底物中的官能团可以顺利保留，目标产物醛的收率和区域选择性没有显著变化[47]。

R + HCOOH → ($Rh_6(CO)_{16}$, $PCy_3$; CO (7bar), 50～100℃, DME) R–CHO　96%

烯烃/HCOOH = 1∶1.2
R = 烷基, 芳基
DME = 乙二醇二甲醚

图 5.69　使用甲酸作为氢源实现氢甲酰化

一个有趣的现象是，在类似条件下使用 2-反式-癸烯作为底物，区域选择性专一地得到 3-醛（图 5.70）[177]，而顺式底物则产生 2-醛和 3-醛的混合物。

+ HCOOH → ($Rh_6(CO)_{16}$, $PCy_3$; CO (100 psi), 50℃, DME) 2-CHO + 3-CHO

反式: 收率46%; 2-醛∶3-醛 = 0∶100
顺式: 收率70%; 2-醛∶3-醛 = 54∶46

图 5.70　使用甲酸作为氢源实现异构烯烃的氢甲酰化

使用 HCOOH/$Ac_2O$ 作为羰基源替代 CO/$H_2$（图 5.71）[178]，反应具有良好的底物适用性，操作简单安全，避免了高危合成气（CO/$H_2$）的使用。该方法实现了芳基烯烃的高选择性反马氏氢甲酰化反应，对以往的研究是很好的补充。

图 5.71　HCOOH/$Ac_2O$ 为羰基源的烯烃氢甲酰化反应

通过甲酸甲酯分解产生合成气也是一种新的选择。在钌催化剂的协助下，甲酸甲酯分解为甲醇和 CO[179]，在水中建立水煤气平衡，最后形成等量的 $H_2$ 和 $CO_2$（图 5.72）。

图 5.72　钌催化甲酸甲酯到甲醇和合成气的转换

由 $Ru_3(CO)_{12}$、三环己基膦 $PCy_3$、甲酸甲酯和水组成的催化体系可以催化环己烯的氢甲酰化反应（图 5.73）[180]，所形成的醛立即被还原成相应的醇。

图 5.73　钌催化下使用甲酸甲酯实现环己烯的氢甲酰化

使用均相 Ru 和 Rh 配合物组成的双金属催化剂，可以将甲酸甲酯参与的氢甲酰化与氢化氨甲基化反应进行串联[181]，最终得到胺类化合物（图 5.74）。除了 1-戊烯，其他末端烯烃和内烯烃都可以在二甲胺作用下转化成相应的胺。反应的高温有利于胺的形成并降低了烯烃氢化的程度。反应中的二级胺可以选用吗啉和哌啶，但是与使用合成气的氢化氨甲基化反应不同的是，DMF 不能作为该类反应的胺源[44]。

图 5.74 使用甲酸甲酯一锅法实现氢化氨甲基化反应

## 5.6.5 其他合成气替代物

自由基对烯烃的加成符合反马氏规则，但自由基参与的烯烃反应非常容易发生聚合副反应。图 5.75 是一种新型的可见光氧化还原催化氢甲酰化烯烃的方法[182]，最大的特点是自由基引发的聚合反应得到了很好的控制，反应只产生反马氏加成的产物直链醛。

图 5.75 有机分子催化的高化学与区域选择性的氢甲酰化反应

该反应使用廉价易得的有机染料 4CzIPN 作为光敏剂、二乙氧基乙酸作为氢甲酰化来源，在可见光的照射下就可以对芳基烯烃进行氢甲酰化，具有底物适用范围广，产率高，无须使用剧毒易爆的一氧化碳、氢气混合气，反应条件温和的优点。并且该体系首次实现了对芳基烯烃的选择性反应，脂肪族烯烃不参与反应，为复杂底物的氢甲酰化提供了一条高效的途径。由于反应无须使用过渡金属催化剂和配体，借助流动化学的方式很容易投入工业化生产，具有潜在的工业化应用前景。

在过去的几年中，已经相继发展了数种合成气的新来源。其中，作为活化的 $C_1$ 结构单元，甲醛、多聚甲醛、甲酸和甲酸甲酯引起了广泛关注。特别是在精细

化学品的生产中，这些合成气的替代物促进了氢甲酰化反应的发展，因为它们避免了有毒和易燃的合成气的使用。同时，还有一些解决方案是基于二氧化碳和甲醇的开发使用。这两种试剂在实用性和价格方面无与伦比。但是，由于它们具有较高的化学惰性，必须搭配具有适宜催化活性和选择性的催化剂。这些问题有可能会通过多相催化剂的帮助得到更好的解决。因此，均相催化体系和非均相催化体系协同运作将会是一个理想的探索方向。

# 第 6 章　非传统方法构建含羰分子

羰基化合物是指一类分子结构中含有 C═O 键的化合物，从微观层面上可以称其为含羰分子。在自然界中广泛存在的酮类化合物是一种典型的含羰分子，可作为大宗的工业原料和有机合成的重要中间体。酮羰基也是天然产物、药物分子的重要骨架之一。如前面所述，传统的羰基合成反应在醇、醛、酸、酯的合成中功不可没，而酮类含羰分子的构建则在很大程度上得益于现代合成化学，尤其是选择氧化及羰基合成化学的不断发展。

## 6.1　醇转化构建酮类含羰分子

### 6.1.1　醇氧化合成酮

在氧化剂作用下仲醇羟基被氧化，醇即转化为酮类含羰分子，该过程易发生过度氧化导致分子键断裂，因此氧化剂氧化性强弱的控制是醇氧化构建酮类含羰分子的关键。

1. 含铬（Ⅵ）类氧化剂

1）Jones 氧化（$CrO_3/H_2SO_4$/水）

Jones 试剂是由三氧化铬、硫酸与水配成的水溶液，主要活性成分为铬酸。Jones 试剂可以将仲醇转化成相应的酮，而不影响分子中存在的双键或三键。该反应放热，速率快，产率也较高，在合成药物分子或者全合成中有着广泛应用（图 6.1）[183, 184]。由于 Jones 氧化体系中含有硫酸水溶液，所以该方法不适用于不耐强酸条件的底物。

$$RR'CHOH \xrightarrow[H_2SO_4,\ 丙酮]{CrO_3} RR'C{=}O$$

$$CrO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow H_2CrO_4 + Cr(SO_4)_3 + H_2O$$

图 6.1　Jones 氧化

2）Collins-Sarett 氧化（$CrO_3 \cdot 2Py$）

20 世纪 50 年代，相关研究以吡啶作为溶剂，以 $CrO_3$ 作为氧化剂进行醇羟基

的氧化反应，该反应条件温和，效果好于使用 Jones 氧化剂[185]。为解决使用 Collins-Sarett 氧化剂存在的氧化产物分离困难的问题，将吡啶与 $CrO_3$ 的配合物 $CrO_3·2Py$ 分离出来[186]，在二氯甲烷中应用于同样的氧化反应，获得了巨大的成功。该方法对于合成对酸不稳定的含羰分子来说十分有应用价值，大多数醇被高产率地氧化成相应的羰基化合物，分子中的其他基团（如 C══C、—SR、—$NO_2$ 等）不受影响，选择性大幅提高，因此作为改良法被推广使用。但是这种方法的最大问题在于制备氧化剂时易着火，此外氧化剂不稳定、易吸潮且用量大，应用受到很大的限制。

3）PCC 氧化

为了解决 Collins-Sarett 氧化剂的不足，在其中引入 HCl 得到了 Py·HCl·$CrO_3$[氯铬酸吡啶（pyrindium chlorochromate，PCC）][187]。相对 Collins-Sarett 氧化剂来说，PCC 更容易合成和保存，操作简单，是醇转化构建含羰分子最为广泛的一种氧化方法（图 6.2）。PCC 中所用的碱除吡啶外，还可以是其他类型的碱，且随着碱性的增强，氧化反应的选择性也提高。继 PCC 之后，与其相类似的几十种 Cr(Ⅵ)类氧化剂[188]，如 PFC、BPCC、QDC、PDC 等也被开发出来。它们的成分大体相同，但由于配体酸性不同，所形成的氧化剂的氧化能力各有差异，选择性也各不相同。例如，PDC 的氧化能力较 PCC 强，在中性条件下可以将仲醇氧化成酮[189]。

图 6.2　PCC 氧化

2. 铵盐氧化

大多数常用的含 Cr(Ⅵ)氧化剂能同时氧化一级醇和二级醇，想要实现其选择性氧化是比较困难的。而使用一些铵盐氧化剂可以实现选择性氧化，如三甲胺盐酸盐的三氧化铬试剂，只选择性地氧化二级醇，一级醇不受影响（图 6.3）。二元醇在 NaOCl/HAC（DMDO）的作用下也可以只选择性地氧化仲羟基得到酮，而端羟基不被氧化[190]。

图 6.3　二元醇的选择性氧化

### 3. 活性 $MnO_2$ 氧化

活性 $MnO_2$ 广泛用于氧化 $\alpha,\beta$-不饱和（三键、双键、芳香环）醇，可选择性地氧化烯醇式醇，条件温和，不会引起双键的异构化（图 6.4）[191, 192]。$MnO_2$ 的活性及溶剂的选择对反应至关重要，常用的溶剂有 DCM、乙醚、石油醚、己烷、丙酮等。

TBSO … OAc —— 1. $NaOCH_3$, $CH_3OH$; 2. $MnO_2$, $CH_2Cl_2$ → TBSO … O

图 6.4　$MnO_2$ 氧化醇成酮

### 4. DMSO 氧化

DMSO 可以被亲电试剂（$E^+$）活化，再与醇反应，生成烷氧基硫盐，接着发生消除反应生成酮，同时释放出二甲基硫醚（图 6.5）。

$E^+$ → ; $R^1R^2CHOH$ → ; → $SMe_2$↑ + 

图 6.5　DMSO 氧化醇的机理

DMSO 和草酰氯在低温处理后与一级醇或二级醇反应能形成一种中间体，用三乙胺处理后能高收率地得到相应的醛或酮，这一反应被称为 Swern 氧化（图 6.6）。Swern 氧化在一些天然产物、药物分子的合成中具有广泛的应用（图 6.7）[193-196]，可以兼容碳碳双键或三键官能团。

1. 草酰氯, DMSO; 2. $Et_3N$

−78℃; $CO_2$; CO; $Et_3N\cdot HCl$; $(CH_3)_2S$; $NEt_3$

图 6.6　Swern 氧化反应及其机理

图 6.7　Swern 氧化反应实例

除了草酰氯，用于活化 DMSO 的亲电试剂可以有多种选择，如三氟乙酸酐（TFAA）、二环己基碳二亚胺（DCC）、乙酸酐（$Ac_2O$）、五氧化二磷、吡啶-三氧化硫化物、卤气、二氯膦酸苯酯（PDCP）等，最终都可以用来氧化醇得到酮类化合物[197]，而且各个体系反应选择性也各不相同。在这些反应体系中，都会产生两种或者两种以上的副产物，不利于产物的分离。而且活化试剂不仅用量大（一般都是 3eq. 以上），大多数还具有腐蚀性和刺激性。另外，完成氧化过程还需要加入大量的碱。由此可见，发展新的活化试剂是 DMSO 氧化醇构建含羰分子的一个重要课题。如图 6.8 所示的化合物 **1**，可在室温下活化 DMSO 氧化醇转化为相应的酮，反应仅需要 5min[198]。图 6.8 中式（2）则是 $CO_2$ 催化醇转化构建含羰分子的新反应体系[199, 200]，该反应只需要催化量的 $K_3PO_4$ 作碱。在反应过程中，醇首先会与 $CO_2$ 反应生成酯来活化 DMSO，最终只有二甲基硫醚一种副产物。这种方法可以实现多种含羰分子的构建，如各种烷基酮、芳基酮、环状酮、非环状酮及不饱和酮等。

图 6.8　新型氧化反应

5. 其他类型氧化

除了上述一些较常见的氧化剂外，次氯酸盐、高锰酸钾、氧化银、高价碘（如DIB、IBX、DMP）、TPAP[($n$-$Pr_4N$)($RuO_4$)]、TPAP/NMO 等氧化剂都可以实现醇的氧化生成酮类含羰分子[201-203]。

但是这些传统的氧化剂通常需要当量或者大大过量，后处理麻烦，原子经济性不高，而且有的氧化剂毒性较大，对环境污染严重，有些又较为昂贵，不符合绿色化学的理念。TEMPO 氧化剂是一种较为绿色的氧化剂[204]，在氧化醇时，可以使用催化剂量的 TEMPO，反应可在酸性或者碱性条件下进行（图 6.9）。除此之外，还可以将 TEMPO 固载于硅胶[205]、介孔二氧化硅 MCM-41[206]上，或者将其做成低聚物[207]。

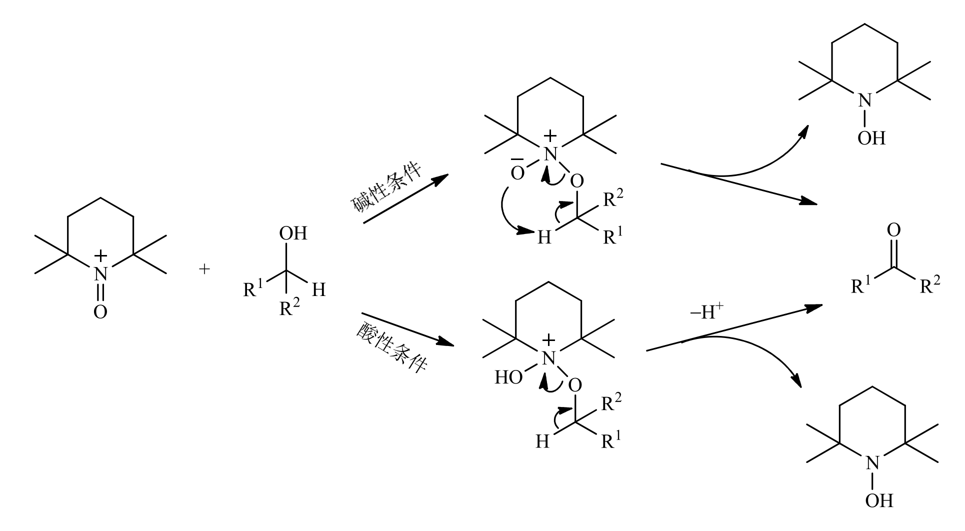



图 6.9　TEMPO 氧化醇的机理

相比传统的氧化方法，过渡金属催化的醇氧化制备含羰化合物，反应效率更高，具有更大的优势。例如，在醇介质中可以将 $K_2PdCl_4$ 还原成 Pd(0)，在该转化过程中，首先 Pd(Ⅱ)与醇配位，生成烷氧钯配合物，而后经历 $\beta$-H 消除生成 Pd-H 物种，醇最终转变为酮。为了将该过程转变成催化反应，氧化剂的引入是非常重要的，其中氧气是最为绿色的氧化剂。随后，过渡金属催化的醇氧化得到了迅猛发展。当使用低价后过渡金属催化剂时，特别是第Ⅷ族的金属，反应经历氧化脱氢的过程，发生 $\beta$-H 消除得到 M-H 物种（图 6.10）。

除了这种氧化模式外，当氧化剂是过氧化氢类似物时，经历了与上述不同的催化循环。催化剂前体主要是 M═O 物种，这个过程也分为两类，一类是当催化剂前体是 M═O 时，在反应过程中，金属 M 的价态不会发生改变；另一类是当

催化剂前体是 RO—M═O 时，在整个反应过程中，金属价态会经历从 $n$ 到（$n$–2）再到 $n$ 的转化过程[208]。

[TM]
氧化剂

[TM] = 第Ⅷ族金属

M—H +

图 6.10 过渡金属催化醇的氧化反应

此外，生物及仿生催化氧化也是实现醇转化构建含羰分子的有效方法。虽然避免了过渡金属催化剂的使用，但是体系中同样需要使用较为昂贵的小分子催化剂，还可以采用光诱导的方式，以氧气为氧化剂来氧化醇生成酮类含羰分子（图 6.11）[209]。

空气/$O_2$
9-芴酮 (3mol%～6mol%)
DMSO, 室温, 蓝光 LED

图 6.11 光催化氧气氧化醇

## 6.1.2 烯丙醇异构化合成酮

过渡金属催化的烯丙醇异构化也是构建酮类化合物一种有效的方法[210]。该催化转化过程一般分为两种机理进行，第一种是经过烷基金属中间体，催化剂是 M-H 物种；第二种是经历 π-烯丙基中间体，催化剂是[M]物种。可以用作催化烯丙醇异构化的金属有很多种，主要是 Fe、Rh、Ni、Ir、Co、Pd、Os、Mo 等（图 6.12）。

[M]

[M] = Fe，Rh，Ni，Ir，Co，Pd，Os，Mo，···

图 6.12 过渡金属催化烯丙醇异构化制备酮

### 6.1.3 以醇作为酰基化试剂合成酮

由于醇很容易被氧化成醛或酮，可以作为酰基化试剂与碳氢化合物偶联生成酮类化合物。在钯催化作用下，以叔丁基过氧化氢（TBHP）为氧化剂，含有定位基团的 2-芳基吡啶类化合物与醇的酰基化反应可以得到多种芳香酮类含羰分子（图 6.13）[211]。Pd/Mg-La 混合氧化物作为非均相催化剂，也可以很好地催化 2-芳基吡啶的酰基化反应[212]。该体系更多的研究集中于定位基团的开发[213]。

图 6.13 醇为酰基化试剂构建酮

过渡金属催化的偶联反应在近几十年里也得到了迅猛发展，为构建新的 C—C 键、C—O 键、C—N 键等提供了一种强有力的手段。过渡金属催化的烯丙醇类化合物的 Heck 反应以及氧化 Heck 反应也是构建酮类化合物一种高效的手段（图 6.14）[214]。

图 6.14 过渡金属催化的烯丙醇类化合物的 Heck 反应以及氧化 Heck 反应

## 6.2 亚甲基/甲基氧化为羰基

亚甲基/甲基的氧化也可以构建含羰化合物，传统方法是使用当量的金属氧化剂，如与羰基以及芳环相邻的活泼甲基、亚甲基很容易被 $SeO_2$ 氧化成相应的酮，反应操作简单，选择性和重复性良好。二芳基甲烷衍生物在叔丁醇钾、Triton B、KOH 等碱的存在下，用氧气氧化，产物酮的收率很高，体系可以兼容活性较高的醛（图 6.15）[215]。

MeO CHO S S — $O_2$, 50% KOH / 95% 乙醇 → MeO S S CHO O

图 6.15 亚甲基氧化构建酮类分子

含 Cr(Ⅵ)的氧化剂不仅可以氧化醇，也可以将烯丙位或苄位的亚甲基氧化成酮类含羰分子。二芳基甲烷衍生物比较容易被氧化，如芴或者二芳基甲烷在 $Co_2O_3$ 的存在下，被空气氧化可以定量地得到相应的酮[图 6.16 中反应式（1）]。高锰酸盐和醌都可以把活泼亚甲基氧化成酮[图 6.16 中反应式（2）和（3）]。

$Co_2O_3$, $O_2$ / 70 ～80℃ → O (1)

N — $KMnO_4$, $H_2O$ / 70～80℃ → O N (2)

N H — DDQ (2.0eq.) / 乙醇 → O N H (3)

83%

图 6.16 二芳基甲烷衍生物氧化为酮

DDQ 代表二氯二氰基苯醌

这些当量金属氧化剂的使用带来后处理方面的困难，最近几十年里，人们越来越关注过渡金属催化的均相催化或者非均相体系有机氧化剂的开发，如 IBX、PhIO、TBHP 和 oxone（过氧硫酸氢钾复合盐）等，使反应效率和反应兼容性大大提高。使用 TBHP 水溶液为氧化剂，苄基化合物可在温和条件下被 $FeCl_3$ 催化氧化生成酮，反应底物的兼容性很好（图 6.17）[216]。此外，以 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 为催化剂，使用更加绿色的氧化剂 $O_2$，或者采用光催化，也是苄位 C—H 键氧化构建酮类化合物的有效手段[217, 218]。



图 6.17　在温和条件下苄基化合物氧化生成酮

非活性的 C—H 键因其化学惰性，更难被氧化。例如，以 $Fe(ClO_4)_2$ 作为催化剂前体，以 $H_2O_2$ 作为氧化剂，环己烷可以被氧化成环己醇和环己酮的混合物，当反应体系中不加配体时，环己酮的选择性会提高，与环己醇的比例大概为 2∶1[219]。研究发现在铁催化 $H_2O_2$ 氧化非活性 C—H 键的反应中，C—H 键的活性顺序为三级＞二级≫一级[220]。同时 C—H 键的氧化还受到取代基电性、空间位阻的影响。二级 C—H 键的氧化通常得到的是醇酮混合物，在酮的合成上应用受到很大的限制。采用图 6.18 所示 Fe(*S*, *S*)-PDP 作为催化剂前体，以 $H_2O_2$ 为氧化剂，在酸性条件下，常温即可高效实现二级 C—H 键氧化成酮[221]。



图 6.18　二级 C—H 键氧化成酮

自然界中的非血红素酶可以实现温和条件下的选择氧化，通过对其活性中心的模拟而发展起来的一系列非血红素锰配合物（图 6.19），与 $H_2O_2$ 构成了氧化苄基 C—H 键以及烷基 C—H 键成酮的仿生催化体系。这类催化体系反应条件温

和、反应速率较快、操作简单，可以兼容活性较高的 C—H 键，对活性较低的烷基 C—H 键也具有一定的活性[222-224]。

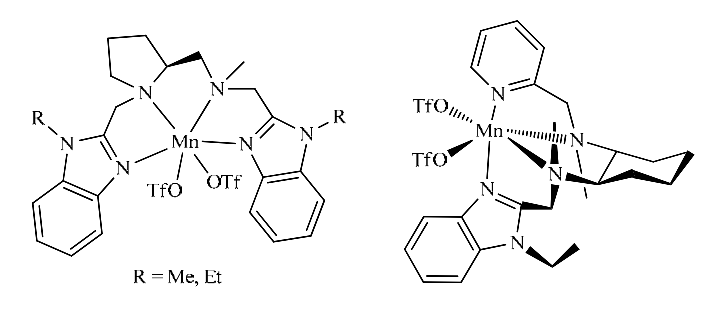



图 6.19　仿生催化剂

甲苯类化合物在氧化剂的作用下可以被氧化成苯甲酰衍生物，进而作为酰基化试剂与芳香 C—H 键发生偶联反应构建芳香酮类含羰化合物（图 6.20）[225, 226]。该反应使用钯作为催化剂，TBHP 作为氧化剂，可以兼容各种甲苯衍生物。含有各种定位基团的芳环都可以与甲苯衍生物反应转化成相应的酮类化合物[31]。

图 6.20　芳香酮类含羰化合物构建

## 6.3　烯烃、炔烃合成酮

烯烃的氧化断键是合成酮类化合物的一种有效方法（图 6.21）[227]。常用的氧化体系有多种类型，如 $O_3$/Zn、$OsO_4$/$NaIO_4$、过渡金属催化加氧化剂体系、当量氧化剂体系[如间氯过氧苯甲酸（*m*-CPBA），单过硫酸氢钾（Oxane）]、光催化体系及 NHPI/$O_2$ 体系。通过烯烃断键生成酮类化合物，都会产生醛或者酸副产物，原子经济性不高。

图 6.21　烯烃的氧化断键合成酮类化合物

烯烃的非断键氧化是构建酮类含羰化合物的一种原子经济性方法。传统方法主要使用一些无机氧化剂，如高锰酸钾。1, 2-二取代烯烃或者环状烯烃用高锰酸钾氧化，在 pH 约为 9 时得到 2-羟基酮，在乙酸酐的条件下被氧化成 1, 2-二酮（图 6.22）。

$H_{17}C_8$ / $C_7H_{14}CO_2H$ —($KMnO_4$, $Ac_2O$)→ $H_{17}C_8$ / $C_7H_{14}CO_2H$ 46%

图 6.22　1, 2-二取代烯烃氧化构建 1, 2-二酮

1, 2-二芳基取代烯烃在空气氛围下，$I_2$-$H_2O$ 体系中也可以转化成二酮类化合物（图 6.23）。

$R^1$ / $R^2$ —($I_2$ (2.0 eq.), $H_2O$, 空气, 140℃, 20h)→ $R^1$ / $R^2$ ＞98% 收率

图 6.23　1, 2-二芳基取代烯烃转化成二酮类化合物

Wacker 氧化反应是合成酮类化合物的一种很重要的方法（图 6.24），是金属钯催化剂第一次被用于有机合成工业的反应，促进了均相催化有机合成工业的发展，具有非常重要的历史意义。

R —([Pd]/[Cu], $H_2O$, 氧化剂)→ R

图 6.24　Wacker 氧化反应合成酮

Wacker 氧化反应最开始使用 $PdCl_2$ 作催化剂，当量的 $CuCl_2$ 作氧化剂，水作溶剂[228-232]。经历了半个多世纪的发展后，Wacker 氧化反应取得了较大的进展。但是到目前为止，还存在着一些需要解决的问题：①催化剂钯价格昂贵且毒性大；②底物应用范围受到限制；③当量的 $CuCl_2$ 作氧化剂，引起催化剂降解、副反应增多，产生大量废弃物。虽然高价碘化物、苯醌、过氧叔丁醇、过氧化氢等氧化剂也被用

于该反应，但这些氧化剂有的价格昂贵，有的产生废物多或者存在着安全性问题。

近年来，以 $O_2$、空气为氧化剂的 Wacker 氧化反应受到关注。有研究使用廉价的铁作催化剂，实现了空气为氧化剂的 Wacker 型氧化反应制备酮[233]。该催化剂体系对于经典钯催化 Wacker 氧化反应中，难以兼容的醛基、酚羟基、硼酸基及吡啶基具有很好的相容性。内烯在 Wacker 氧化中是典型的惰性烯，而铁催化剂在这个体系中表现出了理想的催化活性和选择性，甚至对双重惰性的缺电子内烯和缺电子杂环内烯都给出了理想的催化效果。对于含有双键的复杂小分子也具有很高的催化活性。

Lewis 酸诱导的环氧化物的重排反应也是构建酮类化合物的一种有效手段，该转化过程在很多体系中都会生成醛和酮的混合物（图 6.25），因此应用不广[234, 235]。

图 6.25　Lewis 酸诱导环氧化物重排反应构建酮类化合物

以 Ru-卟啉为催化剂，$Cl_2$pyNO 为终端氧化剂也可以氧化烯烃构建酮类化合物（图 6.26）[234]。该反应体系条件温和，可以兼容各种取代基，特别是当同一底物分子中含有两个双键时，可以只选择性地氧化与烷基相连的双键。在机理研究中发现，该氧化过程经历了环氧乙烷中间体。

图 6.26　Ru-卟啉/$Cl_2$pyNO 体系氧化烯烃构建酮类化合物

图 6.27 是新发展起来的一种无氧化剂、非贵金属催化的反马氏加成烯烃氧化体系[236]。在该转化过程中，水作为终端氧化剂，最终释放出 $H_2$，是一种绿色的催化体系。

图 6.27　无氧化剂、非贵金属催化的反马氏加成烯烃氧化体系

炔烃通过加成-水解也可以转化为酮类化合物[图 6.28 中反应式（1）和（2）]。炔烃的水和反应可以追溯至 1881 年，传统的方法主要有 HgO-$H_2SO_4$、HgO-NaFion-H 及 $C_6H_5HgOH$ 等。这些方法都要使用有毒的金属 Hg，对环境污染较大。这些年来，炔烃的水和反应研究得到了很大的发展[237, 238]，很多金属催化剂都可以催化炔烃的水和反应构建酮，反应效率及选择性都得到了很大改善。例如使用(IPr)AuCl 作催化剂时，用量可以降低至 10ppm，TON 最高可达到 84000[239]。炔烃还可以与胺反应生成亚胺（炔烃氢氨化）后，经过硅胶柱，最后得到酮类化合物[图 6.28 中反应式（3）][240, 241]。

图 6.28　炔烃加成-水解转化为酮类化合物

炔烃经历硼氢化-氧化反应也可以得到酮（图 6.29）[242]。

图 6.29　炔烃硼氢化-氧化

上述方法中，炔烃都转化为单酮类化合物。而在 $RuO_2 \cdot H_2O$-$NaIO_4$、$KMnO_4$、$OsO_4$-$KClO_3$、$RuCl_2(PPh_3)_3$-PhIO、$RuO_2$-NaClO、$Ti(NO_3)_3$-$HClO_4$、$Hg(OAc)_2$-$H_2O$-$Na_2WO_4$、$O_3$-$Ph_3P$ 等氧化剂作用下，炔烃可以转化成 1, 2-二酮类化合物（图 6.30）。

图 6.30　炔烃转化成 1, 2-二酮类化合物

此外，烯烃与炔烃还可以作为酰基化试剂，与芳基 C—H 键偶联生成酮类化合物（图 6.31）。例如，在钯催化的 2-芳基吡啶类化合物酰基化反应构建酮类化合物的反应体系中，使用苯乙烯类化合物作为酰基化试剂[243]。苯乙烯、苯乙炔作为酰基化试剂与芳基苯并噻唑反应也可构建酮类化合物[244]。

图 6.31　钯催化芳基 C—H 键酰基化反应构建酮类化合物

## 6.4　含羰基底物合成酮

羧酸及其衍生物广泛存在于自然界中，可以商业购买，价格便宜，在一定的条件下可以转化成酮类化合物。

Friedel-Crafts 酰基化反应是合成酮的常见方法，主要用于合成芳香酮类化合物（图 6.32）。使用传统的催化剂，如 Lewis 酸（如 $AlCl_3$、$FeCl_3$、$TiCl_4$、$BF_3$ 等）和质子酸（如 HF、$H_2SO_4$、HCl 等），存在反应选择性较差、副反应多、收率低、催化剂无法回收、腐蚀性强、产物分离困难及环境污染严重等弊端。近些年，相继发展了一些新的催化剂：①金属氯化物类催化剂，如 $InCl_3$、$MnCl_2$、$CoCl_2$、$CuCl_2$ 等，反应选择性和产率都很高，还可使用金属氯化物与高氯酸盐的混合物作为催化剂来进一步提高酰基化反应的选择性和产率；②三氟甲磺酸盐类催化剂，这类催化剂具有极高的催化活性，可回收利用，如 $Yb(OTf)_3$、$Hf(OTf)_4$-LiClO-$MeNO_2$、$Sc(OTf)_3$-$LiClO_4$、$Bi(OTf)_3$ 等；③沸石类催化剂，如 CeY-Zeolite 可催化甲苯或者二甲苯与羧酸的酰基化反应；④金属或者非金属类催化剂，如活性锌、石墨等。

图 6.32　Friedel-Crafts 酰基化反应

酰氯与有机金属试剂反应也可以转化成相应的酮（图 6.33）[245, 246]。金属试剂可以是碱金属或者碱土金属试剂（Li、Na、Mg、Ca 试剂等），也可以是过渡金属试剂，还可以是主族金属。有些金属试剂在与酰氯加成时，反应比较慢，需要

过渡金属催化剂的存在才能顺利与酰氯反应转化成相应的酮类化合物[245, 247, 248]。环状酸酐在金属催化剂的作用下可以与有机金属试剂生成含有羧酸官能团的酮分子[249]。

M = 碱金属和碱土金属，过渡金属，主族金属

图 6.33 酰氯与有机金属试剂反应构建酮类化合物

酰氯或者羧酸与活泼有机金属试剂的反应往往难以控制，得到的酮类化合物会继续与金属试剂反应生成相应的醇。*N*-甲基-*N*-甲氧基酰胺是一种新型的酰基化试剂，于 1981 年被 Weinreb 和 Nahm 发现，因此称为 Weinreb 酰胺。Weinreb 酰胺与金属试剂反应时，可以形成一个稳定的中间体，不会继续与金属试剂反应，水解后就可以得到酮类化合物（图 6.34）。Weinreb 酰胺可以用于构建各种烷基酮、$\alpha, \beta$-不饱和酮、环烷基酮、炔基酮、芳香酮等，而且在合成天然产物及复杂分子中都有着广泛应用[250-252]。

Weinreb 酰胺

图 6.34 Weinreb 酰胺与金属试剂反应构建酮类化合物

二级酰胺在一定条件下也可以构建酮类化合物[图 6.35 中反应式（1）][253, 254]。反应通常需要使用 $Tf_2O$ 作为活化试剂，首先将酰胺转化成亚胺正离子，亚胺正离子再与金属试剂加成，最后水解得到酮类化合物。由于得到的亚胺正离子的活性很高，该体系的底物兼容性很好，而且可以很顺利地合成苯环两边不对称的酮类化合物。氰基在一定条件下也可以与金属试剂加成转化为酮类化合物[图 6.35 中反应式（2）][255]。

二元羧酸酯类在金属钠或者醇钠、NaH 等碱性试剂作用下发生分子内酯缩合反应，可以生成环状 $\beta$-酮酸酯，该反应称为 Dickmann 缩合，本质上是分子内的 Claisen 酯缩合反应。$\beta$-酮酸酯经过水解，脱羧可得到脂环族酮类化合物（图 6.36）。

(1)

(2)

图 6.35　二级酰胺及氰基构建酮类化合物

图 6.36　Dickmann 缩合

由醛出发构建酮类含羰分子的反应体系可以有多种类型。在过渡金属催化或促进下，醛与碳亲核试剂的氧化反应可以构建各种酮类化合物。经研究发现，$ZnI_2$ 可以促进醛与炔烃偶联构建炔酮[256]，而使用 $Zn(OTf)_2$ 作为催化剂前体，$PhCOCF_3$ 作为氧化剂，也可以实现炔烃与醛的偶联构建炔酮[257]。

将醛当作酰基化试剂，与芳基 C—H 键发生偶联，可以得到酮类化合物（图 6.37）[213]。该反应体系大多由钯催化剂和 TBHP 组成，主要适用于含有定位基团的芳环类化合物，芳香醛和脂肪醛在体系中都可作为酰基化试剂。

图 6.37　醛当作酰基化试剂构建酮类化合物

钯/TBHP 催化剂体系还可以用于 *N*-烷基保护的吲哚 3 位 C—H 键的酰基化反应，且只适用于芳香醛类化合物[图 6.38 中反应式（1）][258]。当吲哚的 N 上连有吡啶保护基时，反应得到了吲哚 2 位酰基化的产物，可以兼容芳香醛、脂肪醛及不饱和醛类化合物[图 6.38 中反应式（2）][259]。

图 6.38　钯/TBHP 催化 *N*-烷基保护吲哚的反应

Rh 催化剂也可以用于 C—H 键活化构建酮类化合物。典型过程如图 6.39 所示，以[(Cp*RhCl$_2$)$_2$]为催化剂，AgSbF$_6$ 为添加剂，Ag$_2$CO$_3$ 为氧化剂，*N*, *N*-二乙基酰胺邻位发生酰基化反应得到芳基酮类化合物。Rh 催化的芳基 C—H 键与醛偶联构建酮的反应得到广泛研究并取得了一定进展，扩展到吲哚、苯酚类等化合物的酰基化反应[260-262]。当醛和芳基 C—H 键在同一分子中时，可以发生分子内的酰基化反应，构建杂环酮类化合物[263-265]。

图 6.39　Rh 催化 C—H 键活化构建酮类化合物

非金属催化体系也可以用于构建杂环酮类化合物，例如，以 TEAB 为催化剂，K$_2$S$_2$O$_8$ 为氧化剂，将醛转化成芴酮[266]；以 TBAB 为催化剂，TBHP 为氧化剂，水为溶剂合成呫吨酮类化合物[267]。

在 CO$_2$ 协助下，离子液体可以催化醛自身偶联构建 1, 2-二酮化合物（图 6.40）[199]。通过机理研究发现，该反应首先经历了安息香缩合反应，生成的苯偶姻产物在 CO$_2$ 及 DMSO 作用下被氧化成酮。

在过渡金属催化作用下，芳基或烷基卤代物可以和含羰底物反应得到酮类化合物。芳基碘代物与醛/腈类化合物在镍催化剂作用下，以锌粉为还原剂，可以生成芳香酮类化合物（图 6.41）[268-270]。

图 6.40　离子液体催化醛自身偶联构建 1, 2-二酮化合物

图 6.41　镍催化芳基碘代物与醛/腈类化合物反应构建芳香酮类化合物

过渡金属 Ni 或者 Co 催化的一级和二级烷基卤代物与羧酸及其衍生物(酰氯、酸酐）的还原偶联也是构建酮类化合物的一种较为高效的方法（图 6.42）[271, 272]。该方法还可以构建 $\alpha$-位具有手性的酮类化合物[273]。

图 6.42　过渡金属催化还原偶联反应构建酮类化合物

对于三级烷基卤代物与羧酸的反应鲜有报道，图 6.43 是一例过渡金属催化三级烷基溴代物与羧酸还原偶联构建酮类化合物的反应[274]。

图 6.43　过渡金属催化三级烷基溴代物与羧酸还原偶联构建酮类化合物

相对于 C—X 键而言，使用 C—H 直接官能团化构建酮类化合物更加符合绿色化学的理念，如镍和光催化剂促进的 C($sp^3$ 杂化)—H 键与酸酐的偶联来构建酮

类化合物[275]，以及光催化剂的不对称酸酐脱 $CO_2$ 反应来构建酮类化合物[276]。

芳烃与酰氯在过渡金属催化剂作用下发生偶联反应也是构建芳香酮的一种有效方法[图 6.44 中反应式（1）][277]。对于更为惰性的烷基 C—H 键，可以通过光催化的方法实现 *N*-邻位 C($sp^3$ 杂)—H 键与羧酸衍生物的偶联生成 *α*-氨基酮类化合物[图 6.44 中反应式（2）][275]。过渡金属催化的芳基 C—H 键与酮酸氧化偶联，最终也可以生成芳基酮类化合物[图 6.44 中反应式（3）][213]。此外，酰氯在光催化剂的作用下，还可与烷氧基三氟硼酸盐反应构建 *α*-烷氧基酮类化合物[278]。



图 6.44　过渡金属催化芳烃与酰氯偶联反应构建芳香酮

酸酐在一定的条件下可以释放出 $CO_2$，最终生成酮类化合物。例如，不对称酸酐在光催化剂作用下，发生脱 $CO_2$ 反应可以构建胺基酮、烷基酮等酮类化合物（图 6.45）[276]。



图 6.45　酸酐脱 $CO_2$ 生成酮类化合物

## 6.5　其他官能团转化为酮羰基

除了醇、亚甲基、羧酸及其衍生物外，其他官能团如卤代基、醚基、硝基等在一定的条件下也可以转化成酮羰基。

Kornblum 氧化反应可以将卤代物氧化成醛或者酮，当原料为仲卤代物时，产物为酮类化合物，然而仲卤代物经常发生消除反应，导致酮的收率较低。但对于 $\alpha$-卤代酮或 $\alpha$-卤代酯等活性较高的仲卤代物而言，可以获得较高的收率（图 6.46）[279]。

DMSO
150℃
95%

图 6.46　Kornblum 氧化

苄基卤代物，如苄氯或者苄溴，可以作为酰基化试剂，在钯催化下与芳基 C—H 键发生氧化偶联转化为芳香酮类化合物（图 6.47）[280, 281]。机理研究表明，在反应体系中，苄氯或者苄溴在氧化剂 TBHP 的作用下首先被氧化成醛，产生羰基自由基，再发生后续的反应。

[Pd]/TBHP
X = Cl, Br

图 6.47　苄基卤代物作为酰基化试剂氧化偶联制芳香酮类化合物

二卤代物在一定的条件下也可以转化成酮类化合物。例如 9, 9-二溴芴在乙酸中，于乙酸钠存在下加热回流即可得到芴酮（图 6.48）。

NaOAc/HOAc
回流

图 6.48　二卤代物转化成酮类化合物

在醚类化合物中存在烯丙氧基与碳碳双键相连的结构，就有可能发生 Claisen 重排反应得到 $\gamma, \delta$-不饱和醛（酮）类化合物，这种构建酮类含羰分子的反应在全合成以及一些药物分子的制备上都有着广泛的应用（图 6.49）[282, 283]。

图 6.49　Claisen 重排反应构建 $\gamma,\delta$-不饱和醛（酮）类化合物

醚类化合物还能以酰化试剂的方式参与构建含羰化合物。在图 6.50 中，钯催化剂和 TBHP 存在下，苄醚作为酰基化试剂，实现了有定位基团的芳基 C—H 键的酰基化反应，得到了芳香酮类化合物。该反应的兼容性很好，可以兼容多种类型的定位基团，产率最高能达到 85%[284]。

图 6.50　醚类化合物参与构建含羰化合物

硝基乙烷的钠盐与硫酸作用生成乙醛和 $N_2O$ 的反应称为 Nef 反应。当使用二级硝基化合物作反应物时，便得到酮类化合物[图 6.51 中反应式（1）]。由于该化学转化需要在强酸条件下进行，因此带有抗酸或者抗碱能力弱的基团的化合物不适用于该反应[285]。在反应体系中加入 $PMe_3$，对 Nef 反应进行优化，使反应可以在中性条件、室温下顺利进行[图 6.51 中反应式（2）][286]，而且可以兼容对酸敏感的基团，如缩酮、OTBS 等。

图 6.51　二级硝基化合物 Nef 反应构建酮类化合物

含有 $\alpha$-H 的砜类化合物在锂试剂的作用下拔氢，而后与 Si—O—O—Si 作用，最终可以转化成酮类化合物（图 6.52）[287]。通过该方法可以制备烷基酮、不饱和酮、环酮及芳香酮类化合物。

图 6.52　含有 $\alpha$-H 的砜类化合物转化为含羰分子

## 6.6　羰基化反应构建酮类含羰分子

环境友好、可持续发展的合成方法一直是合成化学领域追求的重要目标。经羰基化过程构建含羰化合物是一种高原子经济的合成方法。CO 是羰基化过程构建酮类化合物最常见的羰基源，近些年，使用 CO 替代物为羰基源的研究逐渐兴起。

### 6.6.1　以 CO 为羰基源构建酮类化合物

钯催化剂是羰基合成化学中重要的催化剂之一，常用于以 CO 为羰基源的反应中。钯催化剂的应用已经从催化芳基卤代物与碳亲核试剂的羰基化反应构建各种酮类化合物（图 6.53）[288, 289]，发展到了催化烯烃、炔烃及杂芳环的羰基化反应来构建酮类化合物[290, 291]。

Nu = RM, Ar—H, 烯烃，炔烃

图 6.53　钯催化芳基卤代物与碳亲核试剂的羰基化反应

Rh 催化剂也是羰基化反应常用的催化剂，可以催化芳基锌试剂自身氧化羰基化反应构建对称的芳香酮类化合物，也可以催化炔烃与芳基硼酸的羰基化反应构建茚酮及其衍生物[292]。在图 6.54 中，Rh 催化剂用于催化 3-酰氧基-1, 4-烯炔化合物及含 *N*-环丙基-*N*-烯丙基结构化合物的羰基化反应，实现了环状不饱和酮及环己酮类含羰分子的构建[293, 294]。

图 6.54　Rh 催化作用下环状不饱和酮及环己酮类含羰分子的构建

Bn 表示苄基

一般情况下，羰基化反应都使用价格昂贵的 Pb、Rh、Ir 等催化剂，第一过渡金属由于催化活性较低，用作羰基化反应催化剂的比较少。但 Fe、Cu、Ni、Co

催化剂也可以用来催化羰基化反应构建酮类化合物[295]。图 6.55 为使用 $Fe(CO)_5$ 和 $Co_2(CO)_8$ 作为催化剂，催化芳基碘代物自偶联羰基化反应制备二芳基酮[296, 297]。

图 6.55　$Fe(CO)_5$ 和 $Co_2(CO)_8$ 催化芳基碘代物自偶联羰基化反应制备二芳基酮

在当量溴化钴作用下，向有机锌试剂中通入一氧化碳气体，也能够高产率地得到相应的对称酮类化合物[298]。第一例钯催化的有机锌试剂的氧化羰基化生成对称酮的反应是 Jackson 等实现的，主要生成对称的烷基酮。除锌试剂外，钯催化有机铅试剂的氧化羰基化构建对称酮类化合物[299]，可以兼容芳基和烯基铅试剂[300]。

当使用两种不同的亲核试剂时，可以构建非对称的酮类化合物，例如，芳基硼酸与烯烃的氧化羰基化反应可以构建查耳酮类化合物（图 6.56）[301]。

图 6.56　查耳酮类化合物构建

使用乙酸钯作催化剂，过硫酸钾作氧化剂，三氟乙酸作溶剂，在温和条件下可以使二芳基醚的碳氢键活化发生羰基化反应，高效合成各种取代基的氧杂蒽酮类化合物（图 6.57）。该体系中钯催化剂的选择是关键，氯化钯不能使反应发生，$[Pd(dba)_2]$只能得到 17%的产率。当二芳基醚底物中 $R^1$ 和 $R^2$ 均为非氢基团时，产率普遍较高[302]。

图 6.57　氧杂蒽酮类化合物合成

当体系中只有芳基卤代物时，向体系中引入还原剂，发生还原羰基化也可以构建酮类化合物（图 6.58）[303]。

图 6.58　还原羰基化构建酮类化合物

自由基羰基化反应也可以用来构建酮类化合物，一般用于构建脂肪酮。烷基碘代物和溴代物在 $Bu_3SnH$ 和催化量 AIBN 作用下，可在高压一氧化碳气氛中发生自由基羰基化反应，体系中存在贫电子烯烃丙烯腈或者烯丙基锡试剂时就得到相应的酮类化合物（图 6.59）[304]。该研究工作开启了非过渡金属催化自由基羰基化反应的新纪元。

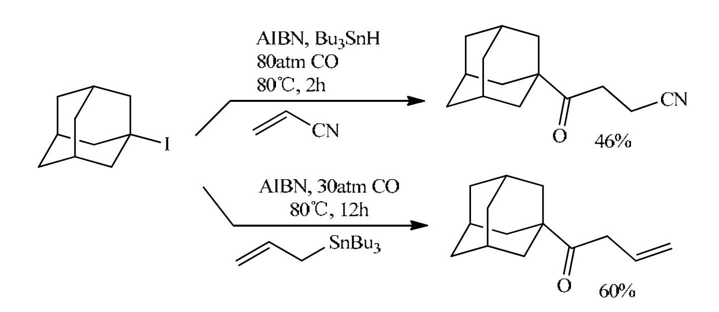



图 6.59　自由基羰基化反应构建酮类化合物

过渡金属催化羰基化与自由基羰基化相结合构成了过渡金属催化的自由基羰基化反应体系。$PdCl_2(PPh_3)_2$ 催化烷基碘代物与炔烃的自由基羰基化/Sonogashira 偶联可生成一系列炔酮化合物[图 6.60 中反应式（1）][305]。以烷基碘代物、芳基

(1) $R^1$—I + ≡—$R^2$ → [$PdCl_2(PPh_3)_2$, $NEt_3$, $C_6H_6/H_2O$; 45atm CO, $h\nu$(氙灯)] → $R^1$C(O)C≡C$R^2$

(2) RI + $ArB(OH)_2$ → [$PdCl_2(PPh_3)_2$, $K_2CO_3$, $C_6H_6/H_2O$; 45atm CO, $h\nu$(氙灯)] → RC(O)Ar

(3) I + ≡—Ph → [$PdCl_2(PPh_3)_2$, $K_2CO_3$, $C_6H_6/H_2O$; DMAP, 45atm CO, $h\nu$(氙灯)] → Ph 41%

(4) I + $PhB(OH)_2$ → [$PdCl_2(PPh_3)_2$, $K_2CO_3$, 甲苯/$H_2O$; DMAP, 45atm CO, $h\nu$(氙灯)] → Ph 57%

图 6.60　过渡金属催化的自由基羰基化反应体系

硼酸作为反应底物，通过 $PdCl_2(PPh_3)_2$ 催化自由基羰基化反应可以得到烷基芳基酮，而且反应可以兼容一级、二级及三级烷基碘代物[图 6.60 中反应式（2）][306]。在这样的自由基羰基化反应体系中，当烷基碘代物中含有烯烃官能团时，可以发生两次羰基化反应构建 1, 4-二羰基化合物[图 6.60 中反应式（3）和（4）][307]。

## 6.6.2　以 CO 替代物为羰基源构建酮类化合物

传统的羰基化反应一般需要大大过量的 CO 气体作为羰基源，毒性较大，而且一般都需要采用高压，对反应设备要求很高。寻找其他可以替代 CO 的化学物质参与完成羰基化反应构建酮类化合物是一种更加环境友好和快速高效的方法[308]。以醇、醛、酯、金属羰基化合物等代替 CO 完成羰基化反应构建酮类化合物在文献中已被详细介绍[309]，因此本书主要讲述近三年的主要工作。

甲酸酯类化合物在反应体系中可以释放出 CO，是 CO 的替代物之一，当与碳亲核试剂（如炔烃）反应时，可以构建炔酮类化合物。例如，以 TFBen（benzene-1, 3, 5-triyl triformate，1, 3, 5-三甲酸三苯酯）作为羰基源，在钯催化剂作用下，芳基卤代物与芳基硼酸、炔烃的羰基化反应可以构建芳香酮及炔酮类化合物[310]。

HCOOH 是大宗的工业原料，也可以作为羰基源用于羰基合成反应。利用 HCOOH 在 $Ac_2O$ 的作用下释放 CO，可以实现钯催化的羰基 Suzuki 反应，以及羰基 Sonogashira 反应制备查耳酮和炔酮类化合物[311, 312]。以苯炔酸作为反应底物，HCOOH 作为羰基源，钯催化的脱羧羰基化反应也可构建炔酮类化合物[313]。此外，HCOOH 在 DCC（二环己基碳二亚胺）的作用下也可以释放出 CO，用于碘苯的自偶联羰基化反应构建对称的二芳基酮类化合物（图 6.61）[314]。

[(cinnamyl)PdCl$_2$], DPEphos, HCOONa, DCC, THF, 120℃

图 6.61　碘苯自偶联羰基化反应构建对称的二芳基酮类化合物

$CO_2$ 是地球碳循环中重要的 $C_1$ 资源，相对 CO 来说，几乎没有毒性，且更加化学惰性。$CO_2$ 与硅氯反应后可以生成硅羧酸，硅羧酸在 KF 的作用下，40℃条件下可以释放出 CO，完成钯催化的羰基 Heck 以及羰基 Sonogashira 反应生成不饱和酮[图 6.62 中反应式（1）][315, 316]。芴酮在金属试剂的作用下，最后与 $CO_2$ 反应可以生成酰氯，该酰氯化合物在一定的条件下也可以释放出 CO，参与到羰基化反应中构建酮类化合物[图 6.62 中反应式（2）]。

$CO_2$ 可以直接被联硅化合物在 CsF 的作用下还原成 CO，联硅化合物转变成

Si—O—Si 化合物，当体系中存在 Pd 催化剂和碘苯时，Si—O—Si 化合物与碘苯发生羰基化反应，得到酮类化合物（图 6.63）[317]。

图 6.62　$CO_2$ 为羰基源构建酮类化合物

图 6.63　$CO_2$ 还原为 CO 用于酮的构建

氯仿也是一种很好的 CO 替代物，在 KOH 作用下释放出的 CO 作为羰基源，可以完成钯催化的芳基卤代物（可以兼容杂环卤代物）与芳基硼酸的羰基化反应，构建一系列二芳基酮类化合物，反应体系只需要 3eq. 的 $CHCl_3$ 就可以顺利地完成该转化（图 6.64）[318]。

图 6.64　氯仿为 CO 替代物用于二芳基酮类化合物构建

此外，以氯甲酸乙酯作为羰基源，可以实现 Co 催化的芳基卤代物自偶联羰基化反应制备对称的二芳基酮类化合物（图 6.65）[319]；以 DMF 作为羰基源，可实现 Ni 催化的芳基硼酸自偶联羰基化反应构建对称二芳基酮化合物（图 6.66）[320]。

R, Br + Cl, O, OEt —CoBr$_2$(bpy), Zn, TFA→ R, O, R

图 6.65　Co 催化芳基卤代物自偶联羰基化反应

B(OH)$_2$, R + H, O, N —NiBr$_2$·二乙二醇二甲醚, IPr · HCl, KHCO$_3$→ R, O, R

图 6.66　Ni 催化芳基硼酸自偶联羰基化反应

# 6.7　含酮羰基聚合物构建

## 6.7.1　聚酮构建方法概述

聚酮（polyketone，PK）是由 CO 与一种或多种含双键的不饱和单体（如乙烯、丙烯）进行交替共聚反应得到的一种聚合物材料，分子链中含有多个酮羰基。作为共聚单体的 CO 来源广泛且价格低廉，在聚酮主链中有羰基生色基团，赋予聚酮光降解性，因此聚酮是一种新型绿色的高分子材料。聚酮一般分为两类，一类是具有严格交替规整结构顺序聚合的半结晶聚合物[图 6.67（a）]；另一类是无规聚合物，产物中带有支链[图 6.67（b）]。聚酮具有杰出的冲击强度、抗化学性、耐高热性、耐磨性、气体阻隔性、阻燃性和韧性，远优于目前的工程塑料。CO 和 $\alpha$-烯烃交替共聚物中羰基的浓度很高，而且羰基的 1, 4 排布提供了一种特殊功能化的方法，利用羰基进行化学改性，可以使聚酮作为母体转变成 20 多种功能高分子材料。由于聚酮各方面的性能良好，因此在表面涂料、复合膜、汽车及电子电器等方面都有着广泛的应用。

$-(CH_2CH_2-CO)_n-$

(a)

O, R, $n$

(b)

图 6.67　聚酮的分类

CO 与烯烃共聚是制备聚酮的有效方法，按引发体系，经历了自由基引发、γ 射线诱导和过渡金属催化三个发展阶段[321]。

自由基引发 CO 与烯烃的共聚合技术中，可与 CO 共聚合的烯烃包括乙烯、丙烯、丁二烯、氯乙烯、乙酸乙烯、丙烯腈、四氟乙烯、异丁烯和苯乙烯等。自由基引发体系开发较早，到 1960 年左右已实现工业化，但自由基引发制备的聚合物分子链中羰基官能团含量较少，且这类反应一般使用过氧化酯类作为引发剂，反应需在高温高压下进行，致使成本居高不下，工艺有待改进。而且通过这个方法不能生成严格线型交替的聚酮，大多只是无规则的共聚产物。

以 γ 射线诱导 CO 与乙烯共聚合制备聚酮开始于 20 世纪 60 年代。在低温（20℃）下，当单体混合物中 CO 的摩尔含量大于 80%时，共聚物中 CO 的摩尔含量可超过 50%，且分子量随着 CO 含量的增加而增大。γ 射线诱导 CO 与不同烯烃的共聚合也得到了大量研究，这些烯烃包括丙烯、丁烯、异丁烯、环己烯和环戊二烯等。γ 射线诱导与过氧化物自由基引发同属于自由基聚合机理，所不同的是 γ 射线诱导可在较温和的反应温度和压力下，较高的单体组成范围内得到接近交替共聚的产物，即 γ 射线诱导共聚产物中 CO 和乙烯的比例已基本达到 1∶1。

过渡金属催化 CO 与烯烃的共聚合构建聚酮的方法运用最多，使聚酮的合成技术取得了新的进展[322-324]。表 6.1 对三种引发体系共聚合反应进行了比较。可以看出，就各个方面而言，过渡金属催化体系比自由基引发聚合和 γ 射线诱导聚合都好很多，其中最根本的区别在于过渡金属催化得到的聚酮是严格的交替共聚物。因而，过渡金属催化体系构建聚酮的方法受到重视，并取得了较大的研究进展。

**表 6.1　三种引发体系的比较**

| 项目 | 自由基引发体系 | γ 射线诱导体系 | 过渡金属催化体系 |
| --- | --- | --- | --- |
| 引发剂或催化剂 | 过氧化物，如特戊酸过氧化叔丁酯 | $^{60}Co$ | 第Ⅷ族过渡金属和含膦、胺等的双齿配体 |
| 共聚反应单体 | 不饱和烯烃（如烯烃），丙烯酸类，乙酸乙烯酯等 | 一般烯烃 | $\alpha$-烯烃、环烯烃、$\alpha,\omega$-双烯烃类等 |
| 共聚反应的温度/℃ | 120～165 | 25～90 | 25～140 |
| 共聚反应的压力/MPa | 2～100 | 14～68 | 2～14 |
| 聚酮结构 | 无规共聚物 | 基本上为交替共聚物 | 严格交替共聚物 |
| $CO/C_2H_4$（摩尔比） | 0.1～1 | 0.3～1 | 1 |
| 聚酮的熔点/℃ | 25～117 | 100～250 | 125～350 |
| 聚酮分子量 | 280～7800 | 1800～22000 | 2800～42000 |

### 6.7.2　过渡金属催化体系

目前过渡金属催化研究最多的是第Ⅷ族过渡金属（钌、铑、钯、锇、铂）催化体系，主要由过渡金属化合物、双齿配体、强酸及其阴离子、氧化剂、助催化剂和溶剂等组成。

金属镍是最早用于催化 CO 和烯烃共聚反应的过渡金属，但催化活性很低。虽通过改变体系的溶剂和在体系中加入强酸进行改进，使聚合物的分子量得到显著提高，但催化活性仍旧很低。而通过加入双齿膦配体形成的新型镍催化剂，获得了较高的催化活性。铑也对 CO 和烯烃聚合有一定的催化活性，但一般只能得到低聚物，而且聚合速率也相对较低，主要原因是此类催化反应中 CO 插入铑-烷基键速度很快，而链烯插入铑-酰基键的速度却很慢，从而造成催化活性并不理想。第Ⅷ族过渡金属中以钯催化体系的催化活性最高，在提高钯催化剂的活性方面采用双齿配体和弱配位的阴离子是两个重要的技术突破，使乙烯和 CO 的共聚合反应在温和条件（90℃，4.5MPa）下的催化活性达到 $6\times10^3$g/($g_{Pd}$·h)，催化效率为 $10^6$g/$g_{Pd}$，聚合物中残留催化剂含量在 $10^{-6}$ 数量级。

### 6.7.3　聚合机理

钯催化 CO 与乙烯的共聚合反应是由乙烯氢酯基化制备丙酸甲酯的反应演变而来的，该反应所用的催化剂由乙酸钯、三苯基膦和一种质子酸（如对甲苯磺酸）组成。当使用双齿配体 1, 3-二苯基膦丙烷代替三苯基膦时，反应不是生成小分子产物，而是生成了聚酮。

在催化反应体系中，双齿配体和质子酸与钯反应生成了结构为 $L_2PdX_2$ 的催化活性物种，其中 $L_2$ 表示双齿配体，$X_2$ 表示与 Pd 弱配位的酸阴离子，但是不同配体和阴离子形成的活性物种的共聚合速率和产物分子量是不同的。由于中心原子 Pd 是平面四方形配位，双齿配体的作用是使增长的高分子链与配位的单体保持顺式配位结构，因而配位的单体容易插入大分子链而继续链增长，从而得到高分子量产物。而当采用单齿配体时，配体与钯的反式配位处于低能位，在顺反异构化中占主导，该结构不利于配位的单体插入大分子链，因而生产小分子或低聚物。

对共聚产物端基结构的分析表明，在甲醇存在下，CO 与乙烯的共聚物存在三种端基结构，即酮酯（keto-ester）结构、双酯（ester-ester）结构和双酮（keto-keto）结构，进而推测聚合过程存在两种链引发方式和两种链终止机理。图 6.68 为以钯催化体系为例的催化循环示意图。

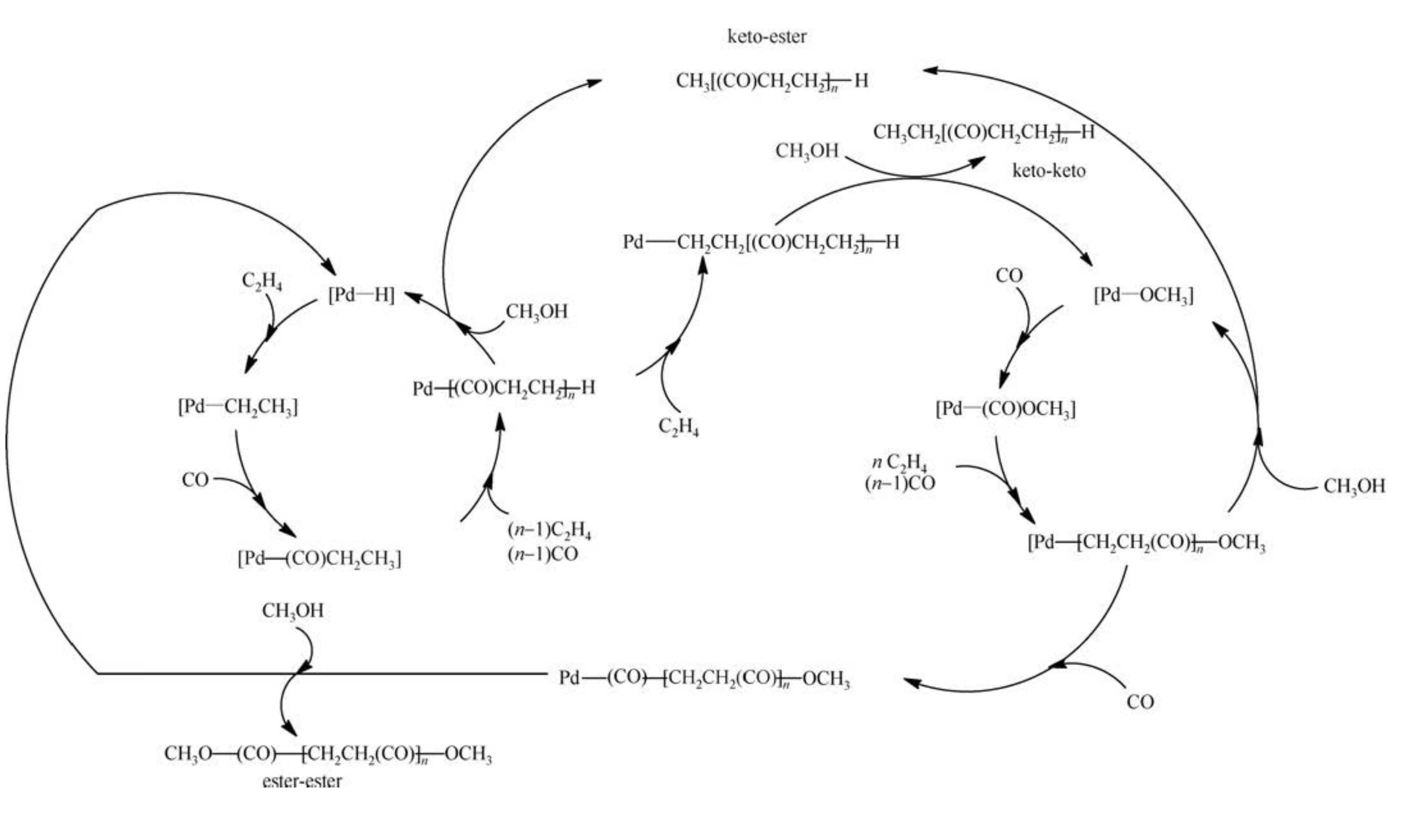



图 6.68 钯催化循环示意图

# 第 7 章　羰基酯及含氮羰基化合物的合成

一系列的羰基酯及含氮羰基化合物在从大宗化学品出发向终端实用精细化学品转化的过程中起着承上启下的枢纽作用。承上是因为它们的生产合成实现了对大宗石油化学品的官能团化增值转化；启下是因为它们既是合成诸多重要高性能聚合物材料的单体，也是制造在医药、农化方面有重要用途的各类高附加值精细化学品所需的原料。因此，羰基酯及含氮羰基化合物合成技术和路线的研发既需要考虑原料来源的特点，也需要满足下游产品在特定用途上的质量要求，这就对合成技术在转化率、化学和区域选择性及纯度等方面提出了相应的要求。羰基酯及含氮羰基化合物的传统合成工艺分别需要使用危险的有毒氰化物和光气，鉴于在环境保护和安全生产操作方面日益严格的执行要求，这些传统的合成工艺和路线迫切需要被新的合成路线和技术所取代。作为羰基化学的重要研究方向之一，开发和研究羰基酯及含氮羰基化合物的催化合成方法，能在产生更少废弃物、消耗更少能源、最大程度减少对环境影响的前提下，为实现这些化合物的高原子经济性生产提供帮助。利用一氧化碳或二氧化碳为羰基源的羰基化反应以及由氧气氧化特定位置碳氢键形成羰基官能团是实现羰基酯及含氮羰基化合物催化合成的两种主要手段。本章将总结已有羰基酯及含氮羰基化合物的合成技术路线，并对它们的技术特点进行分析，着重介绍羰基酯及含氮羰基化合物的催化羰基化和催化选择性氧化合成方法，以及相应的催化剂设计和催化反应的具体机理。

## 7.1　羰基酯的合成

### 7.1.1　*α*-甲基丙烯酸甲酯的合成

*α*-甲基丙烯酸甲酯是生产具有优良光学和耐气候变化特性的防碎、热塑性塑料聚甲基丙烯酸甲酯的单体，也可与其他乙烯基单体共聚得到不同性质的聚合物产品[325]。

根据原料分子的碳原子数不同，*α*-甲基丙烯酸甲酯的合成方法可以分为以乙烯为原料的 $C_2$ 路线，以丙烯、丙炔或丙酮为原料的 $C_3$ 路线和以异丁烷、异丁烯或叔丁醇为原料的 $C_4$ 路线[326]（图 7.1）。涉及的核心催化反应有烯烃的羰基化（包括氢甲酰化、氢羧基化和氢酯基化）和烯烃的选择性烯丙位氧化。

图 7.1　$\alpha$-甲基丙烯酸甲酯的合成路线

1. $C_2$ 路线

以乙烯为原料的 $C_2$ 路线中，比较著名的高效过程是 Lucite（璐彩特）工艺，它的原料利用率比较高、工艺步骤比较简洁、副产物比较少，现以每年超过十万吨的规模工业生产。$C_2$ 路线包括两个反应过程，首先通过钯和有机膦配体构成的配合物催化乙烯、一氧化碳与甲醇的氢酯基化反应生产中间体丙酸甲酯：

$$CH_2{=\!=}CH_2 + CO + MeOH \longrightarrow CH_3CH_2COOMe$$

然后丙酸甲酯和甲醛在固体碱催化下的缩合生成 $\alpha$-甲基丙烯酸甲酯：

$$CH_3CH_2COOMe + HCHO \longrightarrow CH_2{=\!=}C(CH_3)—COOMe + H_2O$$

Lucite 工艺的关键步骤是均相的钯配合物催化剂催化乙烯的氢甲酯化反应。该步骤中的核心技术是所使用的有机膦配体，理解有机膦配体的空间位阻效应如何影响反应的产物选择性和钯配合物催化剂的催化活性是开发高效催化剂的重中之重。尽管在早期的研究报道中，对反应所用的有机膦配体的开发和机理研究都关注在由单膦配体构成的催化剂体系上，但单膦配体与酸或反应中间体形成季鏻盐的副反应，以及单膦配体从 $Pd^{II}$ 配合物上的解离，使得必须使用过量的膦配体以保证这些反应体系中始终存在游离配体，Pd/P 甚至需要高达 1∶20，不利于大规模的工业生产。因此随着对反应机理研究的深入，乙烯的氢甲酯化反应所用膦配

体的开发主要集中在能与 Pd 形成螯合物的双齿膦配体上[327, 328]（图 7.2）。

dtbpx

$o$-$C_6H_4(CH_2P^tBu_2)(CH_2PR_2)$
R = Ph, 4-$MeC_6H_4$, 2-$MeC_6H_4$, 2,4,6-$Me_3C_6H_2$, $^i$Pr

图 7.2　用于乙烯氢甲酯化反应的膦配体

Lucite 工艺采用以邻二甲苯为骨架，磷原子上被烷基取代的富电子、大位阻双齿膦配体 $o$-$C_6H_4(CH_2P^tBu_2)_2$[双（二叔丁基膦）邻二甲苯 bis(di-*tert*-butylphosphino)-ortho-xylene，dtbpx]。到目前为止，在两种已报道的用于钯催化乙烯氢甲酯化反应效率最高的配体中，dtbpx 是较早开发出来的一个。催化反应在 80～120℃，一氧化碳和过量乙烯构成混合气氛的甲醇溶液中进行。在 80℃、CO/乙烯总压为 10bar（CO/乙烯 = 1∶1）的条件下，转化频率高达 50000$h^{-1}$[329, 330]。

钯催化乙烯氢甲酯化反应中，dtbpx 和三氟甲磺酸钯络合制得的[Pd(dtbpx)$(OTf)_2$]是 dtbpx 及其衍生的配体家族的催化剂前体，反应需要添加催化量的甲磺酸作为助剂。一系列对催化反应机理的研究结果已经确凿、清晰地表明，反应经历了 Pd-H 中间体[328, 331-334]。在反应初始阶段，形成 Pd-H 中间体的途径有两条：一条是溶解在甲醇中的[Pd(dtbpx)$(OTf)_2$]首先迅速发生醇解和 $\beta$-氢消除，几乎定量形成催化起始物种[PdH(MeOH)(dtbpx)](OTf)；另一条是由[Pd(dtpbx)(dba)]和酸的反应，经过由多个基元步骤构成的过程形成[PdH(MeOH)(dtbpx)](OTf)[334]。因为 dtbpx 上供电子的烷基取代基赋予磷原子更强的 Lewis 碱性，使得中心原子 Pd 更加亲核，从而导致该 $Pd^{II}$-H 物种在甲醇溶液中较为稳定，不易发生去质子化。另外，配体中叔丁基造成的空间位阻效应使得 $Pd^{II}$-H 配合物之间形成了 μ-H 二聚体[333, 334]。与此形成对比，由 $Pd^{II}/PPh_3$/酸组成的催化前体在甲醇溶液中只能部分转化为活性的 $Pd^{II}$-H 物种，并伴随如 $[Pd(\mu\text{-}OH)(PPh_3)_2]_2^{2+}$、$[Pd(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}CO)(PPh_3)_4]^+$ 等其他配合物的形成[327, 328]。[PdH(MeOH)(dtbpx)](OTf)形成后，迅速与乙烯高选择性地进行 Pd-H 对乙烯双键的加成反应，生成[Pd($CH_2CH_3$)(dtbpx)](OTf)。乙基 $\beta$-位的氢原子与 Pd 的第 4 个配位点之间存在很强的抓氢键相互作用（agnostic interaction），甚至在具有配位性的腈类溶剂中这种抓氢键相互作用都未被溶剂分子配位取代，因此不存在另一个乙烯分子和 Pd 的进一步配位情况，继而避免了乙烯插入导致的碳链增长[332]。接着一氧化碳分子和 Pd 中心配位，随后发生乙基的迁移插入，形成乙酰基钯物种[Pd(COEt)(dtbpx)](OTf)。

$Pd^{II}$-H 对乙烯的加成形成乙基-钯中间体以及一氧化碳插入乙基-钯形成乙酰基钯中间体均是可逆的平衡反应[332]。最后通过甲醇对乙酰基钯物种的不可逆醇解，释放出丙酸甲酯，同时重新形成 Pd-H 物种，该步是反应过程的决速步骤。

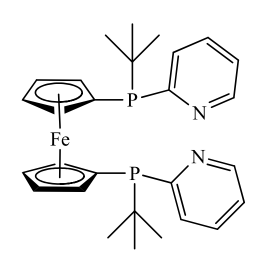
乙酰基钯物种[Pd(COEt)(dtbpx)(溶剂)]$^+$的醇解过程进行得非常迅速，这也抑制了乙酰基钯对另一分子乙烯的加成，从而避免了副产物的出现[332]。一个值得注意的现象是，当配体 dtbpx 上的叔丁基全部替换成异丙基、环己基或苯基后，在相同催化条件下的丙酸甲酯选择性仅为 20%～30%，产物主要为乙烯寡聚后的产物。这一现象说明，dtbpx 配体能符合反应对催化剂配体极为严格的空间位阻要求，阻止第二个乙烯分子插入中间体的同时又允许醇解的进行[335]。通过分析由 X 射线衍射获得的[Pd(COEt)Cl(dtbpx)]单晶结构，发现 P—Pd—P 的螯合角（bite angle）达到 103.08°，说明较大的螯合角增强了配体的空间位阻作用[332]。

对于配体在乙烯氢甲酯化反应中的催化剂构效关系研究表明，乙烯氢甲酯化反应对配体 P 原子上取代基很敏感[335]。将双齿膦配体 dtbpx 中一侧磷原子上的两个叔丁基替换成如苯基、对甲苯基、邻甲（氧）苯基、邻乙苯基、2, 4, 6-三甲基苯基、异丙基等基团，得到的 dtbpx 结构类似物 $o$-$C_6H_4(CH_2P^tBu_2)(CH_2PR_2)$（图 7.2），仍能取得和 dtbpx 相当的催化活性和大于 99%的反应选择性。尤其当一侧的膦配体为 6-磷杂-2, 4, 8-三氧杂-1, 3, 5, 7-四甲基-金刚烷基这种比叔丁基具有更大空间位阻效应，同时也是富电子的取代基时，与钯形成的配合物在相同反应条件下的催化活性是 Pd-dtbpx 配合物的 2 倍，并且反应选择性仍然超过 99.9%。而在 dtbpx 的苯环上引入给电子基团（甲氧基）和拉电子基团（硝基）对乙烯的氢甲酯化反应速率和选择性的影响很小。

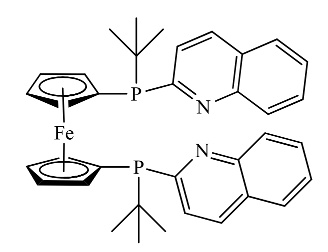
$o$-$C_6H_4(CH_2PR_2)(PR'_2)$ 代表了一系列具有与 dtbpx 相似苯环骨架，非对称结构的双齿膦配体，比较它们与钯形成的配合物在氢甲酯化反应中的催化活性和产物选择性，并结合 X 射线晶体学对 Pd 配合物的结构分析和核磁共振谱学研究，发现大的螯合角和膦配体锥角（cone angle）有利于提高 Pd 催化剂的催化活性[336]。相比于 $o$-$C_6H_4(CH_2PR_2)(PR'_2)$ 和 Pd 配位构成的六元环螯合结构，dtbpx 与中心原子 Pd 通过双齿配位形成的七元环结构更为刚性，有利于增强丙酸甲酯的选择性。1, 2-双(二叔丁基膦基甲基)二茂铁[1, 2-bis(di-*tert*-butylphosphinomethyl)ferrocene]（图 7.2）是将 dtbpx 配体骨架的苯环替换成二茂铁后得到的配体，在 100℃、CO/乙烯总压为 10bar（CO/乙烯 = 1∶9）的条件下，氢甲酯化反应的转化频率和转化数分别达到 30000 $h^{-1}$ 和 60000[337]。

内建碱性（built-in base）基团是一种在充分理解反应机理的基础上进一步合理设计配体的思路，例如，在配体的两个磷原子上各保留一个大位阻叔丁基的同时引入碱性的含氮芳杂环吡啶或喹啉基团。图 7.3 是两种基于内建碱性基团的二茂铁骨架大位阻双齿膦配体，1, 1′-双（叔丁基-2-吡啶膦)二茂铁{1, 1′-bis[*tert*-butyl

(pyridin-2-yl)phosphanyl]ferrocene} 和 1, 1′- 双 ( 叔 丁 基 -2- 喹 啉 膦 ) 二 茂 铁 {1, 1′-bis [*tert*-butyl(quinolin-2-yl)phosphanyl]ferrocene}。在乙烯氢甲酯化合成丙酸甲酯的反应中[338]，以这两种配体分别与氯化钯配位得到的配合物为催化剂，均能在催化剂用量低至 0.04mol%、无外加酸添加剂的室温条件下，在小于 2h 的反应时间内，以 99%的产率得到丙酸甲酯，在更温和条件下的反应活性显著优于 Lucite 工艺的双齿膦配体 dtbpx。



1,1′-双(叔丁基-2-吡啶膦)二茂铁



1,1′-双(叔丁基-2-喹啉膦)二茂铁

图 7.3　基于内建碱性基团设计的二茂铁双齿膦配体

通过配合物的 X 射线晶体学分析、反应级数测定、氘代和非氘代甲醇的反应速率比较，以及理论计算等一系列研究，结果揭示了碱性基团对整个催化过程各步骤的多重促进作用。膦配体中质子化的吡啶基团能促进 Pd-H 催化活性物种的更快生成[339]。乙烯和一氧化碳相继插入 Pd-H 和烷基钯中间体形成丙酰基钯中间体的过程虽是动力学可逆，但吡啶氮原子和钯的半稳配位（hemilabile coordination）稳定了丙酰基钯中间体。丙酰基钯中间体的醇解是整个反应的决速步骤，这一步骤相当程度地被金属-配体的协同作用所促进，配体中的吡啶加速了醇解过程中醇的去质子化，使得醇对丙酰基钯配合物上酰基的分子内亲核进攻能够协同进行。正是这种多重促进作用使催化反应能在更温和的条件下进行，而且比 dtbpx 的催化活性更好。

以乙烯为原料的 $C_2$ 路线也可以通过乙烯的氢甲酰化或氢羧基化得到丙醛或丙酸，然后再制备丙烯酸甲酯[326]。但是它们不如 Lucite 工艺那样具有竞争力，主要原因之一是这两条路线均比 Lucite 工艺长。

乙烯的氢甲酰化路线是通过氢甲酰化产生丙醛中间体：

$$CH_2{=}CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CHO$$

相比于乙烯氢甲酯化生成丙酸甲酯，这步氢甲酰化过程因为丙醛活泼的化学性质，有较多的副产物。随后丙醛和甲醛进行交叉羟醛缩合得到甲基丙烯醛：

$$CH_3CH_2CHO + HCHO \longrightarrow CH_2{=}C(CH_3){-}CHO + H_2O$$

再氧化成甲基丙烯酸，最后酯化。丙醛和甲醛进行交叉羟醛缩合时两分子丙醛之间的羟醛缩合也是过程中的主要副反应之一。

2. $C_3$ 路线

以丙酮为原料的 $C_3$ 路线是最早开发的工业合成 $\alpha$-甲基丙烯酸甲酯的方法[326, 339]。原料丙酮来自生物发酵或石化原料异丙苯的氧化。

$C_3$ 路线首先是剧毒的氢氰酸与丙酮进行加成反应生成丙酮氰醇中间体：

$$(CH_3)_2CO + HCN \longrightarrow (CH_3)_2C(OH)CN$$

然后丙酮氰醇在当量硫酸参与下水解成 $\alpha$-羟基异丁酰胺的硫酸酯：

$$(CH_3)_2C(OH)CN + H_2SO_4 \longrightarrow (CH_3)_2C(OSO_3H)C(O)NH_2$$

最后 $\alpha$-羟基异丁酰胺的硫酸酯经过甲醇的醇解，得到 $\alpha$-甲基丙烯酸甲酯，同时产生副产物硫酸氢铵：

$$(CH_3)_2C(OSO_3H)C(O)NH_2 + CH_3OH \longrightarrow CH_2{=\!=}C(CH_3)C(O)OCH_3 + NH_4HSO_4$$

根据上述反应式，每生产 1kg 的 $\alpha$-甲基丙烯酸甲酯会产生 2.5kg 硫酸氢铵。对这些副产物的处置额外增加了生产的能耗。随后催化技术的引入消除了不必要的硫酸氢铵副产物，改进了该路线。

当量硫酸参与的丙酮氰醇氰基水解反应被掺杂了 Sn 或 K 的 $MnO_2$ 催化剂催化的直接水解步骤所取代[326, 340, 341]：

$$(CH_3)_2C(OH)CN + H_2O \longrightarrow (CH_3)_2C(OH)CONH_2$$

$\alpha$-羟基异丁酰胺的硫酸酯的甲醇醇解反应也被 $\alpha$-羟基异丁酰胺和甲酸甲酯的酯交换反应所替代[326]：

$$(CH_3)_2C(OH)CONH_2 + HCOOCH_3 \longrightarrow (CH_3)_2C(OH)COOCH_3 + HCONH_2$$

生成的甲酰胺通过在固体酸催化下的气相脱水反应能再得到氢氰酸，实现了氢氰酸的循环使用：

$$HCONH_2 \longrightarrow HCN + H_2O$$

但该路线最大的缺点是烦琐的步骤对生产效率的限制。

以丙烯为原料的 $C_3$ 路线首先在能够避免反混的管式反应器中，将作为催化剂的大量氢氟酸与丙烯、一氧化碳和水在绝热低温的条件下混合，通过生成碳正离子中间体的 Koch-Haaf 反应产生异丁酸[326]：

$$CH_2{=\!=}CHCH_3 + CO + H_2O \longrightarrow (CH_3)_2CHCOOH$$

然后通过异丁酸的氧化脱氢反应生成 $\alpha$-甲基丙烯酸：

$$(CH_3)_2{-}CHCOOH \longrightarrow (CH_3)CH{=\!=}CHCOOH + H_2$$

最后通过和甲醇的酯化反应得到产物：

$$(CH_3)CH{=\!=}CHCOOH + MeOH \longrightarrow (CH_3)CH{=\!=}CHCOOMe + H_2O$$

已被专利报道的异丁酸氧化脱氢催化剂有 Fe-P 混合氧化物、Mo-P 多酸和

Mo-P-V 多酸[326]。异丁酸和甲基丙烯酸性质相近，分离困难，导致分离过程能耗大。所以异丁酸的转化率必须尽可能提高以降低能耗。异丁酸氧化脱氢催化剂的寿命和性能仍有待提高，以满足工业化应用的要求。

以丙炔为原料的 $C_3$ 路线是通过与一氧化碳和甲醇的氢酯基化反应直接合成 $\alpha$-甲基丙烯酸甲酯。该路线理论上比 Lucite 的 $C_2$ 路线更为简洁，但需要达到高的区域选择性从而专一地形成支链产物。此外，原料丙炔的来源和纯度也受制于乙烯的生产。

通过石脑油裂解产生的 $C_3$ 物料存在含量约达百分之几的丙炔和丙二烯副产物，用 *N*, *N*-二甲基甲酰胺萃取 $C_3$ 物料然后蒸馏，随后在 $K_2O/Al_2O_3$ 催化剂上对残余的丙二烯进行异构化处理[342, 343]，产生的丙炔用以合成 $\alpha$-甲基丙烯酸甲酯。因此通过丙炔生产 $\alpha$-甲基丙烯酸甲酯的选址需靠近大规模的乙烯厂，催化丙炔氢甲酯化的催化剂需考虑实际生产所用丙炔原料中混杂的丙二烯杂质对催化剂的毒化作用。

丙炔氢甲酯化所用的催化体系类似过去用于乙炔氢甲酯化生成丙烯酸的体系，但目前丙烯酸酯的生成已基本被丙烯的直接烯丙位氧化所取代。目前文献公开报道的体系是由 Shell（壳牌）公司研发的乙酸钯、有机膦配体和质子酸构成的催化体系[343, 344]。利用 2-二苯基膦-6-甲基吡啶配体和乙酸钯构成催化剂，甲磺酸为质子酸添加剂，在 60℃，6MPa 一氧化碳气氛的丙炔甲醇溶液中，平均反应速率达 50000mol/(mol$_{Pd}$·h)，选择性为 99.95%。相关专利的描述则是使用 2, 6-双(二苯基膦)-吡啶配体和乙酸钯构成催化剂，在 50℃，1MPa 一氧化碳气氛的丙炔甲醇溶液中进行催化反应，每一摩尔钯催化剂可催化产生 100000mol 的甲酯产物，选择性达到 99.9%[345]。但该体系不能有效耐受少量丙二烯杂质对催化剂的毒化，催化剂在丙二烯杂质的存在下活性显著降低。积累的丙二烯杂质对 Pd 催化剂活性的钝化现象在其他含氮膦配体催化剂体系中也存在[346]。但是对丙二烯毒化催化剂机理尚未有清晰的认识，仅有猜测认为是 Pd-H 物种和丙二烯形成了相对稳定的烯丙基钯物种[20]。理论计算对反应机理的研究表明，反应过程是通过 Pd-H 对丙炔区域选择性的加成，随后迁移插入羰基，最后进行醇解释放出产物[347-349]。

Pd-H 物种对丙炔分子实施具有高度区域选择性的加成反应和甲醇对 $\alpha$-甲基丙烯酰基钯配合物进行醇解，是钯催化丙炔的氢甲酯化反应的两个关键步骤。当使用 2, 6-双(二苯基膦)-吡啶配体时，发现碱性的吡啶基团在两个步骤中分别扮演了质子酸和原位有机碱的角色。相比使用无吡啶基团的三苯基膦配体，吡啶的参与降低了反应的活化能。而且理论计算的结果也显示，吡啶上的氮原子虽然配位性弱于配体的磷原子，但是在 Pd 的 $\alpha$-甲基丙烯基配合物对羰基配体发生迁移插入后也参与了对催化剂活性中心 Pd 的配位。

3. $C_4$路线

上述$C_2$和$C_3$路线中甲基烯丙基的骨架均需要将一或两分子的$C_1$化合物（如CO、HCHO 或 HCN）添加到骨架上去。与之相比，以异丁烷、异丁烯或叔丁醇为原料的$C_4$路线则可以直接使用原料的碳骨架。利用$N_2O_4$和硝酸在 5～10℃的低温下液相氧化异丁烯产生 $\alpha$-羟基异丁酸，后经酯化和脱水生产 $\alpha$-甲基丙烯酸甲酯的方式曾在一段较短的时间内投入工业生产，但因大量硝酸和氮氧化物的处理，以及生产中爆炸事故的发生而被迫放弃[326]。

直接气相氧化异丁烯生产 $\alpha$-甲基丙烯酸的方法是随着丙烯氧化生产丙烯酸的方法开发出来的。异丁烯原料有两种来源，一种是来自乙烯裂解炉或流化催化裂化单元产生的$C_4$物料，通过分离其中的异丁烯和叔丁醇得到；另一种是通过酸催化甲基叔丁基醚脱除甲醇产生[327]。但因为来自乙烯裂解炉或流化催化裂化单元产生的$C_4$物料主要用于生产汽油添加剂甲基叔丁基醚，所以鉴于甲基叔丁基醚的成本、用途和产量，丁烷的异构化重整、异丁烷的脱氢和氧化脱氢就形成了另一条大规模生产异丁烯的途径。

异丁烯的直接气相氧化生产 $\alpha$-甲基丙烯酸甲酯的过程，首先由异丁烯或叔丁醇和空气发生一个两步氧化过程产成 $\alpha$-甲基丙烯酸：

$$CH_2{=}C(CH_3)_2[\text{或者}(CH_3)_3C{-}OH] + O_2 \longrightarrow CH_2{=}C(CH_3){-}CHO + H_2O$$

$$CH_2{=}C(CH_3){-}CHO + 1/2O_2 \longrightarrow CH_2{=}C(CH_3){-}COOH$$

这个两步氧化的过程可以与丙烯的直接气相氧化生产丙烯酸相比较。随后在硫酸或酸性树脂催化剂作用下，$\alpha$-甲基丙烯酸和甲醇酯化生成 $\alpha$-甲基丙烯酸甲酯：

$$CH_2{=}C(CH_3){-}COOH + CH_3OH \longrightarrow CH_2{=}C(CH_3){-}COOCH_3 + H_2O$$

开发以异丁烯为原料的直接氧化方法，关键是开发高性能的氧化催化剂。与丙烯氧化生产丙烯酸类似，直接氧化过程需两种催化剂分别催化异丁烯的氧化和甲基丙烯醛的氧化。烯烃的催化氧化主要使用美国 Sohio 公司开发的 Mo-Bi 氧化物催化剂[327]，这也是丙烯氧化到丙烯醛所用的工业催化剂。性能更优的催化剂的开发也是基于对 SOHIO 的 Mo-Bi 氧化物催化剂的改进，如多组分的Mo-Bi-Fe-Co-Ni-M（M 为碱金属、碱土金属）催化剂。丙烯氧化到丙烯醛和异丁烯氧化到甲基丙烯醛在反应难易程度上有明显的差别，这是由于丙烯仅有一个烯丙基位，而异丁烯有两个烯丙基位可供催化剂氧化，所以将丙烯氧化的催化剂用于异丁烯氧化需要增加催化剂中碱金属或碱土金属的比例。用于丙烯氧化到丙烯醛的催化剂直接用于异丁烯氧化时活性过高。

比较丙烯和异丁烯在同一催化剂、相同条件下的氧化结果，发现甲基丙烯醛和甲基丙烯酸的总产率低于丙烯醛和丙烯酸的总产率，同时异丁烯的氧化还产生包括 CO、$CO_2$、甲醛、甲酸、乙酸、丙酮、丙酮醛以及其他含氧化合物在内的众

多副产物。在丙烯的氧化中，相当数量的丙烯酸在第一个反应阶段已经生成，而对于异丁烯的氧化，甲基丙烯酸在第一个反应阶段则比较少。这是由于甲基丙烯醛有额外的烯丙位甲基，所以甲基丙烯醛到甲基丙烯酸的选择性更差，生成的甲基丙烯酸在第一个反应阶段的催化剂上也更易被进一步氧化。异丁烯氧化第一步的反应机理被认为和丙烯氧化类似，即经过吸附态的 π-烯丙基中间体并利用催化剂晶格氧的转移进行氧化[326]。

醛氧化使用的催化剂有 P-Mo 多酸催化剂，但该催化剂不用于丙烯醛到丙烯酸的氧化[326]。$C_4$ 直接氧化法生产 $\alpha$-甲基丙烯酸甲酯的工业化开发之所以在相当一段时间内迟于丙烯直接氧化生产丙烯酸酯，也是受制于甲基丙烯醛氧化催化剂的性能。Mo-V 氧化物催化剂在氧化丙烯醛到丙烯酸时能获得超过 95%的产率，但催化氧化甲基丙烯醛到甲基丙烯酸的产率则非常低。Keggin 型多酸阴离子 $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$因为具有强的 Brønsted 酸性，所以具有不同于其他常用氧化物催化剂的物理化学性质， Mo 的氧化能力由于有所下降，使得反应选择性有所提高。但是这个催化剂在反应温度下的结构不稳定性使得催化剂寿命较短。用 V 部分取代 Mo，并用碱金属离子取代部分质子能有效提高产率和延长催化剂寿命。将该催化剂投入实际工业使用还需在制备时控制其表面积和孔径分布。

甲基丙烯醛氧化到甲基丙烯酸的过程可以直接和甲酯化反应合并，通过甲基丙烯醛的直接液相氧化酯化反应简化生产过程[326]：

$$CH_2{=\!=}C(CH_3){-}CHO + CH_3OH + 1/2O_2 \longrightarrow CH_2{=\!=}C(CH_3){-}COOCH_3 + H_2O$$

该过程通常是将空气或氧气吹入含有催化剂和甲基丙烯醛的甲醇浆料中，形成气-液-固三相的反应体系。已开发的催化剂为 Pd-Pb 催化剂，反应伴生的副产物，如甲酸甲酯、甲基丙烯酸、甲基异丁酸酯和二甲缩异丁醛影响了反应的选择性。

异丁烷直接一步氧化合成甲基丙烯酸是 $C_4$ 路线中最理想的方法：

$$(CH_3)_3CH + 2O_2 \longrightarrow CH_2{=\!=}C(CH_3){-}COOH + 2H_2O$$

该方法中，催化剂担负着在相同条件下催化三个等位甲基中的一个脱氢形成双键、一个氧化成羧基，还要保留一个甲基的任务，因此极具挑战性。已开发的催化剂以多金属氧酸盐型为主，组成有 Mo-P-Sb-O 和 Mo-V-P[350, 351]。在异丁烷转化率维持在约 10%时，甲基丙烯酸和甲基丙烯醛的选择性之和超过 70%，但提高异丁烷的转化率后，因为甲基丙烯酸进一步氧化的反应速率明显大于异丁烷的转化率，所以选择性直线下降。催化剂的短寿命是阻碍该路线工业化应用的主要问题。

除了异丁烯直接氧化的 $C_4$ 路线，还有经过甲基丙烯腈的 $C_4$ 路线。

以乙烯裂解炉或流化催化裂化单元产生的 $C_4$ 物料中的叔丁醇为原料，通过氨氧化反应得到甲基丙烯腈[326]：

$$(CH_3)_3C{-}OH + NH_3 + 3/2O_2 \longrightarrow CH_2{=\!=}C(CH_3)CN + 4H_2O$$

利用类似 $C_3$ 路线丙酮氰醇水解的方法，甲基丙烯腈在硫酸催化下水解为甲基丙烯酰胺：

$$CH_2{=\!=}C(CH_3)CN + H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow CH_2{=\!=}C(CH_3){-\!-}CONH_2{\cdot}H_2SO_4$$

通过甲基丙烯酰胺与甲醇的醇解反应得到 $\alpha$-甲基丙烯酸甲酯：

$$CH_2{=\!=}C(CH_3){-\!-}CONH_2{\cdot}H_2SO_4 + CH_3OH \longrightarrow CH_2{=\!=}C(CH_3){-\!-}COOCH_3 + NH_4HSO_4$$

该路线的开发是基于丙烯氨氧化反应大规模制造合成碳纤维原料丙烯腈的工艺，将丙烯氨氧化生产丙烯腈的方法移植到叔丁醇的氨氧化反应中。甲基丙烯腈的产率和生产丙烯腈时相当，甲基丙烯腈路线总产率甚至高于异丁烯直接氧化的 $C_4$ 路线。但该路线的问题与丙酮氰醇的 $C_3$ 路线相似，均是副产物硫酸氢铵的处置和氨的使用。对它的改良在于开发催化剂替代硫酸直接水解[326]：

$$CH_2{=\!=}C(CH_3)CN + H_2O \longrightarrow CH_2{=\!=}C(CH_3){-\!-}CONH_2$$

另外用甲酸甲酯代替甲醇，用酯交换反应取代醇解反应，通过催化选择性分解甲酰胺以达到回收氨的目的，同时产生的一氧化碳可用于再生产甲酸甲酯。氨和一氧化碳在生产中得到循环：

$$CH_2{=\!=}C(CH_3){-\!-}CONH_2 + HCOOCH_3 \longrightarrow CH_2{=\!=}C(CH_3)COOCH_3 + HCONH_2$$

$$HCONH_2 \longrightarrow NH_3 + CO$$

### 7.1.2 丙二酸二酯的合成

丙二酸二酯又称胡萝卜酸酯，重要的丙二酸二酯有丙二酸二甲酯（dimethyl malonate，DMM）和丙二酸二乙酯（diethyl malonate，DEM）两种。丙二酸二酯分子结构中，同时连接两个酯羰基的亚甲基具有酸性，易被烷基化或芳基化，易发生羟醛缩合或 Knoevenage 缩合，并且进一步用于各种含氮杂环的合成，这是丙二酸二酯可供化学合成利用的重要化学性质之一[352]。

丙二酸二酯是一类重要的医药和化工中间体，同时也是合成染料、香料、液晶材料、增塑剂、抗氧化剂、抗皱整理剂、光稳定剂以及众多精细化学品的重要原料。合成高分子聚酯所用的 1, 3-丙二醇可以通过丙二酸二酯的加氢还原制备，酯加氢催化剂的开发重新带动了对高效催化合成丙二酸二酯方法研究开发的兴趣。

丙二酸二酯的合成方法主要有氰化法、羰基化法、烯酮法、酯化法、酯交换法、酯缩合法等。氰化法、羰基化法、烯酮法可以看作是一个 $C_2$ 合成砌块和一个 $C_1$ 单元的反应。酯化法、酯交换法、酯缩合法的原料都是基于丙二酸或丙二酸二酯。

### 1. 氰化法

以氯乙酸钠、氰化钠和醇为原料的氰化法是合成丙二酸二酯的传统方法。首先向加热到 65～70℃的氰化钠水溶液中加入氯乙酸钠的水溶液，控制温度不超过 90℃。在这个过程中，必须要确保连续产生的微量氢氰酸被体系捕获和中和，反应完成后的氰乙酸钠溶液经减压浓缩，转移到下一个反应器中进行氰基的水解和酯化。在不超过 60～80℃的条件下，将醇和无机酸的混合物导入到氰乙酸钠溶液中，上一步未反应的氯乙酸会产生氯化氢。醇和无机酸的混合物加完后，将反应混合物加热回流 6～8h，氰基水解产生的中间体丙二酸单酯酰胺进一步醇解成丙二酸二酯。由于粗产物中混有水，所以纯的丙二酸二酯需要用苯、甲苯或二甲苯萃取，并用稀碱液洗涤除去混杂的少量丙二酸单酯，最后通过常压和减压蒸馏，获取纯的丙二酸二酯。氰化法显而易见的缺点是使用剧毒的氰化钠原料，操作的严苛要求，以及产生大量酸、碱废水[326]。

### 2. 羰基化法

用氯乙酸酯、一氧化碳和醇为原料，通过催化羰基化合成丙二酸二酯的效率比氰化法显著提高：

$$ClCH_2COOR + ROH + CO \longrightarrow CH_2(COOR)_2 + HCl$$

虽然羰基化过程会产生副产物乙酸乙酯，但乙酸乙酯和丙二酸二酯沸点差别较大，不会对工业生产上的分离过程造成困难。

原料氯乙酸酯的工业合成通过了一系列反应。需要通过乙炔或乙烯和氯气的加成及随后的消除反应生产三氯乙烯。

以乙炔为原料时，先与氯气发生加成反应生成 1, 1, 2, 2-四氯乙烷：

$$HC{\equiv}CH + 2Cl_2 \longrightarrow Cl_2CHCHCl_2$$

接着发生 1, 1, 2, 2-四氯乙烷的消除反应生成三氯乙烯，该过程又分为液相和气相途径。液相途径是在碱石灰溶液中进行：

$$2\,Cl_2CHCHCl_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2ClCH{=}CCl_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$

气相途径则是在 300～500℃下，以氯化钡或氯化钾为催化剂进行：

$$Cl_2CHCHCl_2 \longrightarrow ClCH{=}CCl_2 + HCl$$

以乙烯为原料时，同样先进行氯气对乙烯的加成反应生成 1, 2-二氯乙烷：

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow ClCH_2CH_2Cl$$

接着，用氯化钾和氯化铝的混合物，或多孔炭为催化剂，催化 1, 2-二氯乙烷在 400℃下和氯气进一步反应，该过程需控制氯气的进料量以减少四氯乙烯副产物：

$$ClCH_2CH_2Cl + 2Cl_2 \longrightarrow ClCH{=}CCl_2 + 3HCl$$

三氯乙烯水解产生氯乙酸，最后酯化得到氯乙酸酯：

$$ClCH{=}CCl_2 + 2H_2O \longrightarrow ClCH_2COOH + 2HCl$$

$$ClCH_2COOH + ROH \longrightarrow ClCH_2COOR + H_2O$$

催化氯乙酸酯羰基化酯化的代表性均相催化剂是羰基钴配合物，以 $Co_2(CO)_8$ 作为催化剂前体构建的催化体系，是研究最早且对反应过程有较清楚认识的体系。$Co_2(CO)_8$ 可以看作是具有 17 个价电子的 $Co(CO)_4$ 的二聚体，其本身无催化活性。

羰基化反应过程首先是 $Co_2(CO)_8$ 在氢氧根或烷氧基阴离子存在下歧化异裂，形成钴氧化态为−1 的催化活性物种$[Co(CO)_4]^-$[353, 354]：

$$Co_2(CO)_8 + OH^- \longrightarrow Co(CO)_4(OH) + [Co(CO)_4]^-$$

$$Co_2(CO)_8 + RO^- \longrightarrow Co(CO)_4(OR) + [Co(CO)_4]^-$$

这个歧化反应在醇溶液中也能发生[353, 355]：

$$3Co_2(CO)_8 + 12ROH \longrightarrow 4[Co(CO)_4]^- + 2[Co(ROH)_6]^{2+} + 8CO$$

随后$[Co(CO)_4]^-$对氯乙酸酯进行 $S_N2$ 型亲核取代方式的氧化加成，形成钴的氧化态为 + 1 价的烷基钴配合物$(CO)_4Co^{I}(CH_2COOR)$[355]：

$$[Co(CO)_4]^- + ClCH_2COOR \longrightarrow Cl^- + (CO)_4Co^{I}(CH_2COOR)$$

后续的催化机理存在两种截然不同的观点。一种最早是由 Heck 通过 $Na[Co(CO)_4]$和溴乙酸乙酯在一氧化碳气氛下的当量反应提出的[356]。根据红外光谱的结果推测，18 个价电子的$(CO)_4Co^{I}(CH_2COOR)$发生—$CH_2COOR$ 基团迁移插入一分子羰基，形成 16 个价电子的$(CO)_3Co^{I}(COCH_2COOR)$，该配合物中存在酯基氧原子和 $CO^{I}$的配位，然后通过另一分子一氧化碳与 $(CO)_3Co^{I}(COCH_2COOR)$的配位，恢复为具有 18 个价电子的酰基钴配合物$(CO)_4Co^{I}(COCH_2COOR)$，然后醇或烷氧基阴离子对钴配合物中的酰基进行亲核取代，醇解生成丙二酸二酯产物，同时催化活性物种$[Co(CO)_4]^-$ 再生。之后，Heck 提出的这种机理假设得到了红外光谱检测和配合物单晶解析的支持，即观察到了$(ClCH_2CO)Co^{I}(CO)_4$和$(ClCH_2)Co^{I}(CO)_4$之间通过氯乙酰基脱除羰基释放一分子一氧化碳和氯甲基迁移插入羰基的方式，形成烷基钴物种和酰基钴之间的转变平衡[357]；以及$(ClCH_2CO)Co^{I}(CO)_3(PPh_3)$在 50℃下脱除羰基形成$(ClCH_2)Co^{I}(CO)_3(PPh_3)$，而$(ClCH_2)Co^{I}(CO)_3(PPh_3)$在常温、常压的一氧化碳气氛中发生氯甲基迁移，插入一分子羰基，然后 Co 接受一分子一氧化碳配位形成$(ClCH_2CO)Co^{I}(CO)_3(PPh_3)$的过程[357]。

另一种观点认为，$(CO)_4Co^{I}(CH_2COOR)$不发生—$CH_2COOR$ 基团迁移插入羰基，而是通过烷氧基阴离子对$(CO)_4Co^{I}(CH_2COOR)$上羰基配体的亲核加成反应，生成烷氧酰基钴物种[358-362]：

$$(CO)_4Co^{I}(CH_2COOR) + RO^- \longrightarrow [(ROOCCH_2)Co^{I}(COOR)(CO)_3]^-$$

最后$[(ROOCCH_2)Co^{I}(COOR)(CO)_3]^-$发生还原消除生成产物 $CH_2(COOR)_2$，并且在一氧化碳的氛围下补充一氧化碳，再生$[Co(CO)_4]^-$。这个过程在$[Co(CO)_4]^-$和

$BrCH_2CN$ 的羰基化反应中，得到了红外光谱、$^1H$ 和 $^{13}C$ 核磁共振谱及扩展 X 射线吸收精细结构表征的支持。

红外光谱检测到了$(CO)_4Co^I(CH_2COOR)$的转化和新的羰基特征峰的出现；$^1H$ 和 $^{13}C$ 核磁共振谱的表征排除了产生具有 $NCCH_2COCo$ 结构的酰基配合物的可能；最直接的证据来自扩展 X 射线吸收精细结构检测到的$[(NCCH_2)Co^I(COOR)(CO)_3]^-$配合物。它具有三角双锥结构，三角形平面上的三根 Co—CO 键的键长为 1.83Å，垂直轴向上的平均 Co—C 键长为 2.13Å。氰基和酯基具有类似的电子效应，根据这些在$[Co(CO)_4]^-$和 $BrCH_2CN$ 的羰基化反应中观察到的结果，推测在$[Co(CO)_4]^-$催化氯乙酸酯羰基化酯化的过程中存在相似的反应催化过程。

为了更便于工业生产上的操作、提高催化效率和选择性，对这一催化过程可从多个方面着手进行改进。

因为 $Co_2(CO)_8$ 和 $Na[Co(CO)_4]$具有对氧气敏感的特点，改进的方式之一是通过无机钴盐原位还原制备催化剂 $Co_2(CO)_8$、$[Co(CO)_4]^-$的钠盐或钾盐。原位还原采用的方法有以下几种[363]。

（1）钠汞齐还原 $Co_2(CO)_8$：

$$2Na(Hg) + Co_2(CO)_8 \longrightarrow 2Na[Co(CO)_4]$$

（2）以 $Co(NO_3)_2$ 或 $CoCl_2$ 为原料，在碱性水溶液中氰离子催化一氧化碳直接还原 $Co^{2+}$离子。反应机理是通过氰离子和二价钴形成$[Co(CN)_x]^{y-}$配合物，一氧化碳还原$[Co(CN)_x]^{y-}$，同时络合产生羰基钴：

$$2Co^{2+} + 12OH^- + 11CO \longrightarrow 2[Co(CO)_4]^- + 3CO_3^{2-} + 6H_2O$$

（3）NaH 还原法。溶于四氢呋喃的 $RONa/NaH/Co(OAc)_2$ 体系，在常温、常压一氧化碳气氛下，NaH 还原二价钴离子形成 $Co_2(CO)_8$，NaH 进一步与 $Co_2(CO)_8$ 反应生成$[Co(CO)_4]^-$。

（4）一氧化碳气氛下，$NaBH_4$ 在碱性四氢呋喃溶液中直接还原 $CoCl_2$ 合成 $Na[Co(CO)_4]$。

（5）金属单质的粉末在一氧化碳气氛下直接还原钴盐生成羰基钴。由金属单质的粉末构成的还原体系有：5000 目以上锰-铁合金的粉末、铁粉-$Na_2S_2O_3$、锌粉-$Na_2S_2O_4$、合成气氛围中的镍粉、一氧化碳氛围中的 Raney-Ni。

其他改进催化反应的措施包括：在非极性有机溶剂中添加相转移催化剂四乙基碘化铵，提高$[Co(CO)_4]^-$催化氯乙酸酯和醇钠之间羰基化反应的效率[364]；用甲酸酯代替一氧化碳和醇，在加热的碱性条件下甲酸酯分解，原位释放一氧化碳和烷氧基阴离子，在$[Co(CO)_4]^-$催化下完成氯乙酸酯的羰基化反应[362]；使用 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$、$Pd(PPh_3)_4$ 代替羰基钴配合物，在缓冲溶液体系中催化氯乙酸酯羰基化酯化反应[365]；将氯乙酸酯的液相羰基化反应改造成气相反应，以负载于活性炭

上的 $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ 为催化剂，气相羰基化合成丙二酸二乙酯[366]。

然而，这些改进尚不能有效提高羰基化酯化反应的效率，催化剂在反应中的转化数仍未达到工业化生产所需的要求，反应的转化速率低。这些问题的根本原因还是在于羰基钴催化剂易分解失活，对催化过程中基元反应的认识仍不清晰，而用膦配体取代羰基配体对改造 $Co_2(CO)_8$ 和 $Co[(CO)_4]^-$催化活性的作用有限。

二氯甲烷的双羰基化酯化是比氯乙酸酯羰基化更理想的合成丙二酸二酯的方法。其原因在于，原料二氯甲烷可以从天然气或页岩气中分离得到的甲烷通过氯化反应生产，成本远低于生产氯乙酸酯。但实现该反应的高效催化所面对的挑战更大，最主要的挑战来自二氯甲烷的羰基化酯化反应活性不及氯乙酸酯，还需要克服多个副反应。例如，醇对二氯甲烷亲核取代这一大量消耗原料并产生二烷氧基甲烷的背景反应：

$$CH_2Cl_2 + 2ROH \longrightarrow CH_2(OR)_2 + 2HCl$$

发生亲核取代和单羰基化后生成 $\alpha$-烷氧基乙酸酯的反应：

$$CH_2Cl_2 + ROH \longrightarrow ROCH_2Cl + HCl$$

$$ROCH_2Cl + CO + ROH \longrightarrow ROCH_2COOR + HCl$$

以及通过 $\alpha$-卤代乙酰基金属配合物中间体发生 $\beta$-卤原子消除，产生烯酮，继而和醇反应生成乙酸酯的反应：

$$CH_2X_2 + [M] \longrightarrow XCH_2[M]—X$$

$$XCH_2[M]—X + CO \longrightarrow XCH_2CO—[M]—X$$

$$XCH_2CO—[M]—X \longrightarrow H_2C{=}CO + [M]X_2$$

$$H_2C{=}CO + ROH \longrightarrow H_3CCOOR$$

该过程对催化剂的研究主要集中在 Co、Rh、Pd 的配合物[367-369]。

以 $Rh_2(OAc)_4$ 为催化剂，$PEt_3$ 为配体，乙醇为溶剂，$CH_2I_2$ 和乙醇发生羰基化反应可以合成丙二酸二乙酯[367, 368]。催化反应的基本过程是 Rh(Ⅰ)对 $CH_2I_2$ 的氧化加成，得到 Rh(III)物种，Rh(III)物种的 Rh—C 键能插入 CO 形成一种单核中间体，也可进一步和第二个 Rh(Ⅰ)氧化加成，形成一种通过 $\mu_2$-$CH_2$ 连接的双核 Rh 中间体。单核路径经还原消除和醇解得到 $\alpha$-碘代乙酸乙酯，重复以上步骤即可生成丙二酸二酯。而双核途径可直接与乙醇作用得到产物。

为了探究反应是按哪种途径进行的，在模型反应中，将 $\alpha$-碘代乙酸乙酯作为反应物与 Rh(Ⅰ)物种作用，结果并未得到目标产物，从而排除了单核途径的可能。若反应按双核途径进行，第二个 Rh 原子氧化加成也会更加容易，使得双核途径更为合理，但还需进一步证实。

在甲醇-甲酸甲酯体系中，用金属锌为牺牲阳极，通过电化学还原 $Co_2(CO)_8$ 或 $Co_2(CO)_6(PBu_3)_2$ 的方法原位产生$[Co(CO)_4]^-$或$[Co(CO)_3PBu_3]^-$，可用于催化二

氯甲烷的羰基化合成丙二酸甲酯[369]。

Pd 配合物 $Pd_2I_2(\mu_2\text{-}CH_2)(PPh_2CH_2PPh_2)_2$ 也被用于催化二卤代甲烷的双羰基化酯化反应。反应通过 $\mu_2\text{-}CH_2$ 迁移插入二分子羰基配体，继而醇解形成产物丙二酸二酯，同时再生催化活性物种 $Pd_2^0$ (dppm)，接着与 $CH_2X_2$ 发生两次氧化加成。由于 $Pd_2I_2(\mu_2\text{-}CH_2)(PPh_2CH_2PPh_2)_2$ 的溶解度受溶剂影响较大，所以体系所用溶剂是决定反应选择性的关键[370]。

除了这些有机过渡金属配合物催化剂，也有采用 $PdCl_2$ 在仅有 $Bu_4NI$ 存在的一氧化碳气氛下原位还原，形成被 $Bu_4NI$ 稳定的零价钯纳米胶体，催化二氯甲烷的双羰基化[371]。但上述这些催化体系仍有诸多缺点待克服，其中最大的问题仍是催化剂的效率和产物的选择性较低。

3. 烯酮法

烯酮法是以烯酮为原料来合成丙二酸二酯。$Pd(PPh_3)_4$ 可以催化乙烯酮、一氧化碳和亚硝酸酯反应合成丙二酸二酯，此合成方法所用乙烯酮的反应活性高，一氧化氮可循环使用[352, 371]：

$$CH_2{=\!=}CO + CO + 2RONO \longrightarrow CH_2(COOR)_2 + 2NO$$

利用重氮乙酸乙酯分解形成乙氧基羰基卡宾（CHCOOEt），卡宾与 $Co_2(CO)_8$ 中一分子桥连的羰基配体发生交换，生成 $Co_2(CO)_7(\mu_2\text{-}CHCOOEt)$，继而插入一分子一氧化碳，释放出活泼的烯酮中间体 O═C═CH─COOEt，最后烯酮和醇反应生成丙二酸二酯[372]：

$$N_2CHCOOEt \longrightarrow N_2 + CHCOOEt$$

$$CHCOOEt + CO \longrightarrow O{=\!=}C{=\!=}CHCOOEt$$

$$O{=\!=}C{=\!=}CHCOOEt + ROH \longrightarrow ROOCCH_2COOEt$$

用膦配体取代 $Co_2(CO)_8$ 中部分羰基配体，得到的配合物 $Co_2(CO)_6(PPh_3)_2$、$Co_2(CO)_7(PPh_3)$、$Co(CO)_6(Ph_2PCH_2PPh_2)$具有比 $Co_2(CO)_8$ 更好的催化活性[373]。虽然该合成方法的效率比氯乙酸酯的羰基化更高，且对该催化反应的中间体和反应机理均有较为系统的实验和理论研究[374-377]，但由甘氨酸酯为原料在酸性条件下重氮化反应制备的重氮乙酸乙酯，以及丙酮或乙酸热解生成的乙烯酮，生产丙二酸二酯的成本过高。另外，乙烯酮和重氮乙酸乙酯不稳定，容易发生爆炸，给实际的工业生产操作造成了困难。

4. 酯化法

酯化法是以丙二酸和醇直接酯化合成丙二酸二酯：

$$CH_2(COOH)_2 + 2ROH \longrightarrow CH_2(COOR)_2 + 2H_2O$$

传统工艺采用的催化剂为浓硫酸，工艺过程对设备耐腐蚀性和后处理操作的要求较高，研究多集中在采用固体超强酸或酸性离子树脂代替浓硫酸，如 $SO_4^{2-}/Nd_2O_3\text{-}Fe_2O_3$、二氧化硅负载的硫酸钛以及多相负载型杂多酸催化剂。但是该路线的原料丙二酸也是重要的化工原料，因此成本较高。

5. 酯交换法

以二丁基氧化锡或杂多酸为催化剂，丙二酸二甲酯和乙醇回流，蒸出甲醇，得到丙二酸二乙酯：

$$CH_2(COOMe)_2 + 2EtOH \longrightarrow CH_2(COOEt)_2 + 2MeOH$$

由于酯交换法是以一种丙二酸二酯为原料合成另一种丙二酸二酯，作为原料的丙二酸二酯仍是产自氰化法，所以酯交换法的生产实用性不高。

### 7.1.3 草酸酯的合成

草酸酯是重要的有机化工原料，大量用于精细化工制备染料、药物、重要的溶剂、萃取剂及其他中间体。草酸酯经低压加氢可制备重要的化工原料乙二醇。草酸酯经氨解可以制备草酰胺，用作缓效氮肥。草酸酯衍生的化合物 2-羟基乙酸、草酸酰基肼和吡唑啉酮可分别用于制备香料和医药、纤维处理剂、染料中间体等。

草酸二甲酯（dimethyl oxalate，DMO）和草酸二乙酯是两大重要的草酸酯化合物。目前，通过 CO 氧化偶联反应制备的草酸二甲酯作为煤制乙二醇过程的中间体，是草酸二甲酯最具吸引力的新用途[378]。

草酸酯的合成方法主要分为以下七种：传统的草酸酯化法、一次酯化脱水法、甲酸钠法、纤维素碱熔法、碳水化合物氧化法、丙烯氧化法和一氧化碳氧化偶联。其中甲酸钠法、纤维素碱熔法、丙烯氧化法都是将草酸制备和草酸酯化相衔接生产草酸酯。不涉及草酸和草酸盐中间体的方法是一氧化碳氧化偶联，可分为液相法和气相法。

1. 传统的草酸酯化法

传统的草酸酯化法是采用无机酸或酸性离子树脂为催化剂，催化草酸和醇直接发生酯化反应合成草酸酯：

$$(COOH)_2 + 2ROH \longrightarrow (COOR)_2 + 2H_2O$$

由于草酸原料带有结晶水，同时酯化反应生成水，所以反应需要加入甲苯或苯作为共沸脱水剂，并使用可与水发生共沸的低沸点溶剂，如氯仿、苯或环己烷。虽然酯化法收率达 80%～90%，但反应周期长，酯化过程耗时长达一天，生产过程消耗酸碱，并且因有共沸脱水过程所以能耗很高。

### 2. 一次酯化脱水法

一次酯化脱水法是对传统的草酸酯化法的工艺改进，是将草酸、醇和甲苯脱水剂按一定比例投入反应器进行反应，得到的粗产物经减压蒸馏得到高纯度的草酸酯。一次酯化脱水法减少了酯化蒸馏的步骤，生产周期得到缩短。但因为草酸本身就是重要的化学原料，所以生产成本仍然过高。

### 3. 甲酸钠法

甲酸钠法是将氢氧化钠和一氧化碳在较高压力下反应生成甲酸钠，甲酸钠经加热转化为草酸钠，草酸钠再经氢氧化钙和硫酸处理产生草酸，再进行酯化。反应过程[379]为

$$NaOH + CO \longrightarrow HCOONa$$

$$4HCOONa \longrightarrow Na_2CO_3 + 2H_2 + CO + (COONa)_2$$

$$(COONa)_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow (COO)_2Ca + 2NaOH$$

$$(COO)_2Ca + H_2SO_4 \longrightarrow (COOH)_2 + CaSO_4$$

此法对原料一氧化碳的纯度要求不高，一氧化碳可以来自煤气发生炉、生产黄磷或合成氨的尾气，但该方法，酸碱消耗量大、三废排放和副产物多、步骤长、无法自动化连续生产。

### 4. 纤维素碱熔法和碳水化合物氧化法

纤维素碱熔法是利用废木料、谷壳等富含纤维素的物质作为原料，和碱石灰等无机强碱在 240～280℃下共熔，产生 50%以上的草酸盐，结晶析出草酸盐晶体后经酸处理产生草酸，进而利用传统的酯化法合成草酸酯[379]。这种方法耗碱、产生废液和废渣的缺点是显而易见的。碳水化合物氧化法是以玉米淀粉、木薯淀粉、马铃薯淀粉、玉米芯、糖蜜等碳水化合物为原料，在 70～80℃下用硝酸氧化，制得草酸：

$$C_6H_{12}O_6 + 6HNO_3 \longrightarrow 3(COOH)_2 \cdot 2H_2O + 6NO$$

### 5. 丙烯氧化法

用硝酸，或液态的 $N_2O_4$ 和硫酸的混酸，将丙烯氧化成水溶性 $\alpha$-硝基乳酸，再用空气氧化 $\alpha$-硝基乳酸，得到草酸[379]：

$$CH_3CH{=\!=}CH_2 + 3HNO_3 \longrightarrow CH_3CH(NO_2)COOH + 2NO + 2H_2O$$

$$CH_3CH(NO_2)COOH + 5/2O_2 \longrightarrow (COOH)_2 + CO_2 + HNO_3 + H_2O$$

6. 一氧化碳氧化偶联法

一氧化碳氧化偶联过程的研究始于 20 世纪 60 年代中期，美国 Union Oil 公司的芬顿等在研究铂族金属液相催化羰基化反应时，发现在氧化性气氛中，向乙烯、一氧化碳和甲醇中加入氯化钯和氯化铜，会发生氧化偶联反应生成丁二酸二甲酯[380, 381]：

$$CH_2{=\!=}CH_2 + 2CO + 2MeOH + 1/2O_2 \longrightarrow (CH_2COOMe)_2 + H_2O$$

撤除乙烯后，反应变成一氧化碳自身的氧化偶联反应生成草酸甲酯：

$$2CO + 2MeOH + 1/2O_2 \longrightarrow (COOMe)_2 + H_2O$$

该反应在高压、无水环境下进行，后续发现钯催化剂可以是金属钯的细粉末、可溶性钯盐或钯的配合物，另一催化剂组分为二价铜或三价铁的羧酸盐或卤化物。由于该法在液相中反应，也被称为“液相法”[378, 382]。由于草酸酯在常压、低温下可水解产生草酸和醇，直接以氧气为氧化剂也产生了两个问题：①催化剂催化氧化和一氧化碳的直接反应生成二氧化碳；②产物水和一氧化碳将氯化钯和氯化铜转化为零价金属，导致催化剂失活：

$$MCl_2 + CO + H_2O \longrightarrow M(0) + CO_2 + 2HCl$$

所以这个体系需要加入原甲酸酯作为脱水剂去除反应产生的水。自从制备草酸二酯的液相法公布以后，对该催化氧化体系的改进一直致力于开发更高活性和长寿命的催化剂，同时避免脱水剂的使用，以降低生产成本。先后开发的催化剂体系有六种：$PdCl_2$-$CuCl_2$-$K_2CO_3$、$PdCl_2$-$CuCl_2$-$R_3N$、$Pd(NO_3)_2$-$HNO_3$、$PdCl_2$-NO、Pd(0)/活性炭-$HNO_3$、Pd(0)/活性炭-NO[383]。

1978 年在引入亚硝酸酯作为助催化剂后，液相氧化羰基化法工艺在浆态床反应器中实现工业化，用 Pd(0)/活性炭-$HNO_3$ 催化一氧化碳、氧气和正丁醇的氧化羰基化反应合成草酸二丁酯[378, 383]：

$$2CO + 2BuOH + 1/2O_2 \longrightarrow (COOBu)_2 + H_2O$$

在总压 9.8MPa、温度 90℃的反应条件下，以 2%Pd-C 为催化剂，草酸二丁酯产率达 98%。

与酯化法相比，一氧化碳液相催化氧化偶联法具有转化率高、酸消耗少、生产周期短的明显优势。但液相法对设备的耐腐蚀性要求高，工艺仍需要脱水操作步骤，催化剂随产物的流失严重，因此一氧化碳气相氧化偶联法得以研究和开发。因为甲醇比丁醇沸点低，容易从体系中分离，所以气相法中用甲醇代替丁醇[378, 383]。

与液相法不同，气相法的过程分为两个阶段[378]，第一个阶段是在气相常压下，甲醇、一氧化氮和氧气生成气态的亚硝酸甲酯[383]：

$$2NO + 2CH_3OH + 1/2O_2 \longrightarrow 2CH_3ONO + H_2O$$

或者通过硝酸和亚硝酸钠原位生成的亚硝酸对甲醇进行酯化[383]：

$$NaNO_2 + HNO_3 + CH_3OH \longrightarrow CH_3ONO + NaNO_3 + H_2O$$

后者的反应比前者在生产操作上更为安全，因为前者需要严格控制氧气浓度，避免反应剧烈放热引起爆炸。

第二个阶段是用 $Pd/\alpha\text{-}Al_2O_3$ 催化一氧化碳和亚硝酸甲酯偶联，生成草酸二甲酯，并放出一氧化氮[378]：

$$2CO + 2CH_3ONO \longrightarrow (COOCH_3)_2 + 2NO$$

一氧化氮返回第一步再生亚硝酸甲酯，循环使用。

该方法已成为煤制乙二醇技术的重要步骤之一[378]。该技术可以简要描述为，煤和水蒸气产生合成气，经过一氧化碳和氢气的初步分离，得到混有少量氢气的一氧化碳，再经过钯基或镍基催化剂的氧化或甲烷化脱氢得到氢气含量低于 ppm 级的高纯一氧化碳用于生产草酸二甲酯，产生的草酸二甲酯经过催化加氢生成乙二醇。通过调控草酸二甲酯催化加氢催化剂的活性中心和反应温度，草酸二甲酯也能用于生产甘醇酸甲酯或乙醇。

$Pd/\alpha\text{-}Al_2O_3$ 纳米多相催化剂的性能是气相法一氧化碳氧化偶联技术的关键，影响催化性能的因素可分别从以下三个方面予以考虑[384-386]。

1）晶面效应[384]

晶面效应是影响多相催化剂性能的最直接因素。$Pd/\alpha\text{-}Al_2O_3$ 的制备是通过诱导优势晶面生长的方法，得到单一分散的纳米钯多面体晶粒和纳米立方体晶粒，然后将它们负载在 $\alpha\text{-}Al_2O_3$ 上。八面体的表面为{111}晶面暴露，纳米立方体的表面为{100}晶面暴露。在相同条件下评估催化剂活性，八面体纳米晶粒的活性是纳米立方体晶粒活性的 2～3 倍，因此推断钯的{111}晶面是催化一氧化碳氧化偶联的优势晶面。同时在草酸二甲酯的选择性上，钯的八面体纳米晶粒的催化选择性接近 100%，催化活性能维持至少 100h。

2）钯负载量[385]

目前对于典型的催化一氧化碳氧化偶联到草酸二甲酯的钯催化剂，钯的负载量高达 2wt%。基于对钯催化剂活性晶面为{111}晶面的认识，制备尺寸更小的八面体晶粒，钯负载量可从 2wt%降至 0.37wt%，催化活性增加 40%，而草酸二甲酯的选择性不变。

在抗坏血酸原位还原 $K_2[PdCl_4]$制备八面体纳米晶粒的过程中，利用 Cu 的功函比 Pd 的功函小这个性质，通过原位还原和欠电位沉积方法的配合，使 $Cu^{2+}$在均相成核阶段形成的 Pd 晶核表面形成欠电位沉积单层 Cu，阻止 Pd 晶核之间的二次成核长大，随后再用$[PdCl_4]^{2-}$对这层欠电位沉积得到的单层金属 Cu 进行电置换反应，从而有效地使钯八面体纳米晶的平均尺寸和粒径分布大幅降低，使得在同等钯负载量的条件下，更多高活性的{111}晶面得以暴露。通过这种方法能把

$\alpha$-$Al_2O_3$ 上的钯负载量从 2wt%降为 0.17wt%的超低负载量，但高催化活性和草酸二甲酯的高选择性均得到保留[385]。

3）载体效应[386]

除了 $\alpha$-$Al_2O_3$，MgO 和溶剂热法制备的花瓣状 ZnO 微球也是钯催化剂可用的优良载体，但负载在花瓣状 ZnO 微球上的纳米钯催化剂在 100h 内逐渐失活。镁离子和锌离子有相同的价态而且离子半径相近，可以在前体碱式碳酸锌中掺杂镁离子，最后制得镁掺杂的花瓣状 ZnO 微球，用于制备负载钯纳米晶催化剂。这种方法制备的催化剂展现出长时间下的高催化活性。研究表明，掺杂入 ZnO 晶格的镁离子增强了 ZnO 到纳米钯晶粒上的电子转移，进而增强了钯和载体的相互作用，从而改善了催化剂的稳定性。对载体 $\alpha$-$Al_2O_3$ 的改良也是提高钯催化剂性能和稳定性的手段。代表性的方法包括用具有微纤维结构的软水铝石薄片代替 $\alpha$-$Al_2O_3$，通过羟基和钯的协同作用，增强一氧化碳在催化剂上的桥式吸附，从而提高催化活性。

综合上述气相法一氧化碳氧化偶联合成草酸酯反应中，影响 Pd/$\alpha$-$Al_2O_3$ 纳米多相催化剂催化性能的三方面因素，以及反应动力学和原位谱学手段的研究和理论计算的结果，可以对反应机理有较为明确的认识。首先是亚硝酸甲酯在 Pd(0) 纳米颗粒表面的弱吸附，由于亚硝酸甲酯具有较低的 MeO—NO 键解离能，亚硝酸甲酯在催化剂表面发生分解并与 Pd(0)发生氧化加成，形成 $Pd^{II}$-OMe 物种。一氧化碳在 Pd 活性中心表面存在线型和桥式两种配位吸附模式，在红外光谱上分别体现为 $2082cm^{-1}$ 和 $1950cm^{-1}$ 附近的特征吸收峰。$Pd^{II}$-OMe 物种迁移插入附近以线型配位形式吸附的 $Pd^0$-CO 物种，形成 $Pd^{II}$-COOMe 物种，随后相邻的两个 $Pd^{II}$-COOMe 发生还原消除形成草酸二甲酯，同时 Pd 催化剂再生（图 7.4）[387]。

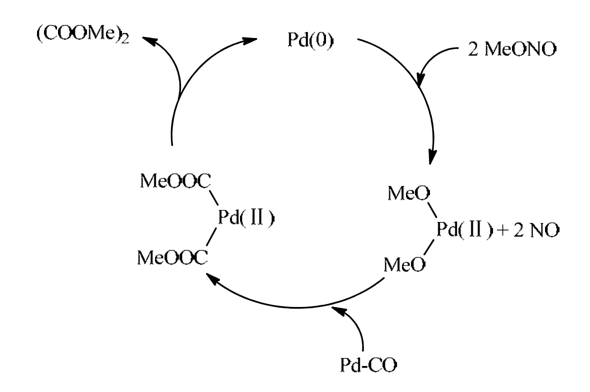



图 7.4　Pd 催化一氧化碳氧化偶联合成草酸二甲酯的反应机理

### 7.1.4　甲酸酯的合成

甲酸酯特别是甲酸甲酯是 $C_1$ 化学重要的中间体之一，用于制造甲酰胺、乙酸、乙醇酸甲酯、乙二醇、甲基丙烯酸酯等，也是合成磺酸甲基嘧啶、磺胺间甲氧嘧啶、右美沙芬等药物的原料。目前合成甲酸甲酯的方法有甲醇和甲酸的酯化法、甲醇液相羰基化法、甲醇脱氢法、甲醇氧化脱氢法、合成气一步合成法、二氧化碳氢化还原后与甲醇缩合法等[388]。BASF 公司开发的使用均相催化剂液相催化甲醇羰基化法是工业生产甲酸甲酯的主要方法之一。另一条生产甲酸甲酯的路线是由中国科学院福建物质结构研究所基于煤制合成气原料，并使用非均相纳米催化剂开发的甲醇气相羰基化合成甲酸甲酯。

1. 甲醇和甲酸的酯化法

尽管甲醇和甲酸在强酸催化剂催化下的酯化反应合成甲酸甲酯[389]的工艺条件简单，但是因其对设备的严重腐蚀和大量消耗甲酸，已基本被工业生产所摒弃。

2. 甲醇液相羰基化法

甲醇液相羰基化反应式如下：

$$CO + CH_3OH \longrightarrow HCOOCH_3 \quad (\Delta H = -11.5\text{kcal/mol})$$

以甲醇钠作为均相催化剂，在 80℃、4.0MPa 一氧化碳的条件下，通过甲醇液相羰基化合成甲酸甲酯在 1982 年由 BASF 公司实现工业化生产，这是目前化工生产甲酸甲酯的主流技术，因此也被称为 BASF 技术。BASF 技术的优点是它的高选择性，而它的缺点包括：①甲醇钠催化剂对水汽敏感，催化体系对原料的纯度有苛刻的要求。原料甲醇的水含量以及一氧化碳气体的水、二氧化碳和氧气含量必须小于 $10^{-6}$，因此在原料和纯化原料上的成本很高。②甲醇钠的极强碱性会腐蚀生产设备，而且反应压力达 4.0MPa，需要在高压搅拌反应器中进行，导致生产设备投资很高。③反应的甲醇转化率仅 30%左右。④作为均相催化反应，催化剂和产物的分离困难，甲酸甲酯无法大规模连续生产。⑤甲醇钠在甲酸甲酯中的溶解度低，当反应消耗甲醇到一定程度后，甲醇钠固体沉淀析出堵塞管路和阀门，影响生产操作。尽管强碱型树脂作为非均相催化剂有望替代甲醇钠用于液相催化甲醇羰基化合成甲酸甲酯[390-392]，但是这些强碱型树脂的热稳定性仍待改进。

3. 甲醇脱氢法

甲醇脱氢合成甲酸甲酯是一个吸热且仅有氢气作为副产物的过程：

$$2CH_3OH \longrightarrow HCOOCH_3 + 2H_2 \quad (\Delta H = +9.0kcal/mol)$$

对于该反应的催化剂开发主要集中在研制铜基催化剂上[388, 393]，开发出的催化剂有 Cu-Zn-Zr/$Al_2O_3$[394]、Cu/$SiO_2$[395]、Cu/$Cr_2O_3$[396]、Cu/$ZrO_2$[397]、Cu/ZnO[398]、Cu-ZnO-$ZrO_2$/$SiO_2$[399]、Cu/MgO[400]、Cu-$B_2O_3$/$SiO_2$[401]、$CuAl_2O_4$[402]。其中，Cu-Zn-Zr/$Al_2O_3$ 被日本三菱瓦斯化学株式会社（以下简称三菱瓦斯化学）实现工业化甲醇脱氢生产甲酸甲酯[70]，在 250℃、常压条件下甲醇转化率达 58.5%，甲酸甲酯选择性为 90%。但受制于热力学平衡的限制，甲醇脱氢合成甲酸甲酯的甲醇转化率较低。

4. 甲醇氧化脱氢法

甲醇氧化脱氢合成甲酸甲酯是一个强放热反应，金属氧化物催化剂和贵金属催化剂是常用的两类催化剂，包括 $SnO_2$-$MoO_3$[403]、V-Ti-O[404]、$ReO_x$/$CeO_2$[405]、$Fe_2O_3$/$SiO_2$[406]、$RuO_x$/$ZrO_2$[407]，以及 Au[408]、Ag[409]、Pd[410]、Pt[411]、Au-Ag[412]和 Au-Pd[413]。

$$2CH_3OH + O_2 \longrightarrow HCOOCH_3 + 2H_2O \quad (\Delta H = -102.5kcal/mol)$$

就反应条件的温和程度以及单程转化率而言，贵金属催化剂，尤其是二元贵金属催化剂优于非贵金属催化剂[388]。甲醇在金属氧化物催化剂上脱氢生成甲酸甲酯的过程，涉及决速的甲醇 C—H 键活化形成甲醛，与随后甲醛和由甲醇或甲醛形成的中间体之间的反应，尤其是甲酸甲酯可以通过甲醛的二聚形成（季先科反应）[414]。例如 120℃的反应条件下，甲醛在 $ZrO_2$ 催化剂上能以 97%的收率二聚形成甲酸甲酯[415]。

5. 合成气一步合成法

合成气一步合成甲酸甲酯的途径是原子经济性最高、“三废”排放最少的工艺，反应式为

$$2CO + 2H_2 \longrightarrow HCOOCH_3 \quad (\Delta H = -31.9kcal/mol)$$

催化剂主要分为两种：①由 Ru、Co、Ir 等第Ⅷ族元素配合物构成的均相催化剂[416]；②铜基非均相催化剂。

均相配合物催化剂需要较高的反应温度和压力，合成气的转化率和甲酸甲酯的选择性偏低。廉价的铜基非均相催化剂的催化活性相对前者较高[417]。例如，双功能的 CuO/CaO-$ZrO_2$ 催化剂在 170℃、5.0MPa 下的时空收率能达到 89.4g/(L·h)[418]。这条途径的成本相比于甲醇液相羰基化法减少了 30%～50%，通过研究进一步提高产物的选择性和时空收率，将有望实现工业化。

6. 二氧化碳氢化还原后与甲醇缩合法

二氧化碳氢化还原后与甲醇缩合制得甲酸甲酯，不仅实现了二氧化碳的化学

利用又得到了高附加值的化学品：

$$CH_3OH + CO_2 + H_2 \longrightarrow HCOOCH_3 + H_2O \quad (\Delta H = -1.9kcal/mol)$$

第Ⅷ族元素 Ru、Co 和 Fe 是目前仅有的三种用于该反应过程的均相配合物催化剂活性中心，催化剂的配体均为富电子的膦配体。含 Ru 的配合物催化剂体系有 $[RuHCl(PPh_3)_3]/BF_3$[419]、$[RuCl_2(PMe_3)_4]/NEt_3$[420]、$[RuCl_2(dppe)_2]/NEt_3$[421]和 $[RuCl_2(PPh_3)_3]$/1, 8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯[422]；含 Fe 的配合物催化剂体系有多核羰基铁的阴离子配合物 $[HFe_3(CO)_{11}]^-$[423]，$[FeH(H_2)P(CH_2CH_2PPh_2)_3]/NEt_3$[424]以及由 $Fe(BF_4)_2·6H_2O$ 和四齿膦配体三[(2-二苯基膦基)苯基]膦螯合形成的配合物催化剂与 $NEt_3$ 构成的催化体系[425]；含 Co 的配合物催化剂体系有 $[Co(H_2)P(CH_2CH_2PPh_2)_3][BPh_4]/NEt_3$[426]。

而 Pd/Cu/ZnO 则是少有的用于催化该反应的非均相催化剂体系[427]，在 150℃、1MPa $CO_2$ 和 5MPa $H_2$ 的条件下，催化生成甲酸甲酯的选择性超过 96%，转化频率能达到 $38h^{-1}$。

开发高效而实用的固定和利用二氧化碳的方法具有重要的现实意义和科学研究价值，但面临的主要挑战来自二氧化碳分子的热力学稳定性（二氧化碳的标准吉布斯自由能达–394.38kJ/mol)，这意味着二氧化碳的活化格外困难，仍需要研发更为高效的催化剂和催化过程，以实现二氧化碳的有效转化。现阶段，受制于非常严苛的反应条件、较低的反应效率、使用有机碱添加剂用于捕获二氧化碳或中和生成的甲酸以及需要制备配合物催化剂所需的复杂结构膦配体，这些均相配合物催化剂体系的实际应用价值不明显，但研究这些均相配合物催化剂能为更充分地活化惰性的二氧化碳分子提供理论上的指导。

#### 7. 甲醇气相羰基化制甲酸甲酯

甲醇、合成气（一氧化碳和氢气）气相羰基化合成甲酸甲酯，是在管式固定床反应器中，利用负载型多相纳米钯作为催化剂，以氧气作为氧化剂，在 140℃、0.1MPa、$3000h^{-1}$（体积空速）条件下实现的，反应式如下：

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

$$2CO + H_2 + 2CH_3OH + 1/2O_2 \longrightarrow 2HCOOCH_3 + H_2O$$

甲酸甲酯的时空收率达到 1270g/(L·h)，选择性达到 96%。与 BASF 技术进行比较，该工艺的优点在于对原料纯度（水和二氧化碳等杂质）的要求远低于 BASF 技术，催化体系对生产装置无腐蚀，由于采用固定床反应器，催化剂与产物的分离方便，能连续生产，有利于规模化放大生产[388]。

### 7.1.5 碳酸酯的合成

碳酸酯主要分为非环状碳酸酯和环状碳酸酯。其中，重要的非环状碳酸酯有碳酸二甲酯（dimethyl carbonate，DMC）、碳酸二乙酯（diethyl carbonate，DEC）、碳酸二苯酯（diphenyl carbonate，DPC）。重要的环状碳酸酯有碳酸乙烯酯（ethylene carbonate，EC）、碳酸丙烯酯（propylene carbonate，PC）、碳酸甘油酯（glycerol carbonate，GC）和碳酸亚乙烯酯（vinylene carbonate，VC），其中碳酸亚乙烯酯是最简单的不饱和环状碳酸酯。

碳酸二甲酯可用于羰基化、甲基化、甲氧基化和羰基甲基化等有机合成反应，按致死剂量等指标来衡量，相比于其他羰基化和甲基化试剂，如光气和硫酸二甲酯，碳酸二甲酯的毒性是较低的。特别是近些年来，随着对生物质增值化利用的逐渐重视，碳酸二甲酯作为甲基化和羧甲基化的试剂，在甘油及其衍生物、琥珀酸和乙酰丙酸、5-羟甲基糠醛和 2, 5-呋喃二甲酸等呋喃衍生化合物，山梨醇为代表的多元醇等代表性生物质来源平台分子的增值转化中展示出新的用途[428]。碳酸二甲酯作为汽油添加剂能提高汽油的辛烷值（105）和含氧量（53%），提高其抗爆性[429]。由于另一种汽油添加剂甲基叔丁基醚会对地下水产生污染，正在被发达国家所淘汰，所以碳酸二甲酯正在逐渐替代其用于添加汽油中[429]。碳酸二苯酯在塑料工业上主要用于制造聚芳基碳酸酯和对羟基苯甲酸聚酯、单异氰酸酯、二异氰酸酯。碳酸乙烯酯是无公害的水玻璃系浆料的固化剂。碳酸丙烯酯能作为高效溶剂，脱除石油气、石油裂解气、油田气及合成氨原料气中的二氧化碳。碳酸甘油酯是生物基特殊化学品，用作香烟过滤嘴黏结剂和香料固定剂、溶剂、增韧剂。由于高介电常数，碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯均可作为锂离子电池的电解液。碳酸亚乙烯酯是商品化锂离子电池电解液的成膜添加剂与过充电保护添加剂，也是均聚或共聚合成聚碳酸酯的单体。碳酸酯合成的主要方法包括光气法、环氧化物和二氧化碳加成法、酯交换法、尿素醇解法、醇和二氧化碳直接合成法、氧化羰基化法。碳酸二苯酯和碳酸亚乙烯酯还有其他特殊的合成途径[430]。

1. 光气法

光气法是用对应的醇或醇钠和光气反应制备碳酸酯。以碳酸二甲酯和碳酸二苯酯为例，光气法分别是以吡啶或无机碱作为缚酸剂，甲醇和光气在无水的甲苯或二氯甲烷溶剂中反应、苯酚钠水溶液和光气在 20～30℃下反应来制备[429-432]。光气的高毒性、盐酸的腐蚀性，以及生产操作和环保问题，使光气法生产碳酸酯的技术正逐渐被淘汰。

### 2. 环氧化物和二氧化碳加成法

环氧化物和二氧化碳加成法是针对环状碳酸酯合成的方法，尤其是用于碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯的合成。石油化工产生的乙烯和丙烯经过环氧化得到环氧乙烷和环氧丙烷，这两种环氧化物和二氧化碳催化加成分别得到碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯。此法是继氨和二氧化碳合成尿素、苯酚和二氧化碳合成水杨酸之后，化学工业中二氧化碳消耗量第三大的反应过程。生成的环状碳酸酯特别是碳酸乙烯酯，在非光气路线酯交换法生产其他非环状碳酸酯中起着承上启下的作用。

由于二氧化碳在传统溶剂中的溶解度低，所以环氧化物和二氧化碳加成法制备环状碳酸酯一般不使用溶剂，而是直接以原料环氧化物或者相应的产物环状碳酸酯为溶剂。另一种方式是利用二氧化碳在离子液体中的高溶解度，将离子液体同时作为催化剂和溶剂使用。

环氧化物与二氧化碳的加成反应是放热、体积缩小的反应，选择合适的催化剂是反应能否顺利进行的关键，通常使用的催化剂包括 Lewis 酸或 Lewis 碱。已报道的典型催化剂体系有[433-438]：①离子液体或离子液体和金属盐的组合；②季铵盐、季鏻盐、吡啶鎓盐或季铵（鏻）盐和金属盐的组合；③有机小分子催化剂；④碱金属或碱土金属的溴或碘化物；⑤金属氧化物；⑥金属卟啉配合物；⑦多金属氧酸盐；⑧有机过渡金属配合物。开发上述催化剂体系的主要目的是减少环状碳酸酯合成中的能耗，有效降低反应温度和二氧化碳压力，使反应能在室温和常压下进行，同时保持高的催化效率。

以工业合成碳酸乙烯酯为例，反应式如下：

$$(CH_2)_2O + CO_2 \longrightarrow (CH_2)_2CO_3$$

使用的催化剂为四乙基溴化铵或碘化钾，反应温度为 140～160℃，二氧化碳压力为 15bar。因为碳酸乙烯酯不仅能溶解四乙基溴化铵和碘化钾，而且在产物蒸馏分离纯化的操作中，高浓度的四乙基溴化铵和碘化钾均不会在碳酸乙烯酯中沉淀析出，便于工业生产中催化剂的循环使用，所以直接将产物碳酸乙烯酯用作反应溶剂[437]。

因为环氧乙烷和环氧丙烷在运输安全性上的风险，所以目前碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯的生产通常与利用乙烯和丙烯生产环氧乙烷和环氧丙烷的过程（如 Shell 公司的 OMEGA 技术）进行联合。为进一步简化过程，可以在二氧化碳和氧气的混合气氛下，同时完成乙烯和丙烯的环氧化反应和与二氧化碳的环加成反应，相关过程的研究仍在开发中。

### 3. 酯交换法

酯交换法合成碳酸酯，是由一种碳酸酯为原料和另一种醇进行酯交换反应合

成碳酸酯[437]。作为原料的碳酸酯可来源于光气法、环氧化物和二氧化碳加成法或氧化羰基化法。以酯交换法合成碳酸二甲酯为例，首先是环氧乙烷或环氧丙烷和二氧化碳加成得到碳酸乙烯酯或碳酸丙烯酯，随后碳酸乙烯酯或碳酸丙烯酯和两分子甲醇发生酯交换得到碳酸二甲酯，同时联产乙二醇或 1, 3-丙二醇。该方法在 20 世纪 90 年代实现了工业化应用[438]。第一步的环加成，环氧乙烷转化率和碳酸乙烯酯选择性接近 100%，第二步碳酸乙烯酯和甲醇的酯交换反应是整个过程的决速步骤，为此开发了多种均相催化剂，包括叔胺、离子液体以及 Ti、Zr 和 Sn 的配合物[437]。酯交换法的缺点之一是原料的成本高，环氧乙烷和环氧丙烷需要由环氧化法生产，或通过有毒的氯醇化法得到。酯交换过程中的化学平衡有利于逆反应，这一特点会形成醇-碳酸酯的共沸体系，对产物-原料混合物的分离造成困难，增加了额外的生产成本。因此，尽管市场上的碳酸二甲酯由酯交换法生产，但该方法仍有诸多工艺问题待解决。

4. *尿素醇解法*

尿素醇解法是由尿素醇解制备碳酸酯的方法。由于工业上从氨和二氧化碳经氨基甲酸铵中间体大量生产尿素，因此低成本的尿素醇解法是有效替代光气法制备碳酸酯的途径[438]。以合成碳酸二甲酯为例，甲醇与尿素的反应包括两个步骤。第一步是在 100℃下，甲醇和尿素形成氨基甲酸酯中间体的反应：

$$(NH_2)_2CO + CH_3OH \longrightarrow NH_2COOCH_3 + NH_3$$

第二步是在 180～190℃下，氨基甲酸酯中间体和甲醇的反应：

$$NH_2COOCH_3 + CH_3OH \longrightarrow (CH_3O)_2CO + NH_3$$

因为碳酸二甲酯是良好的甲基化试剂，所以伴随第二步的主要副反应是氨基甲酸酯的甲基化反应，该反应会消耗生成的碳酸二甲酯[431]：

$$NH_2COOCH_3 + (CH_3O)_2CO \longrightarrow CH_3NHCOOCH_3 + CH_3OH + CO_2$$

常温常压下，第一步形成氨基甲酸酯中间体是放热反应($\Delta H_r = -10.31$kJ/mol)，第二步氨基甲酸酯进一步醇解的过程为吸热反应($\Delta H_r = 13.11$kJ/mol)。第一步的 Gibbs 自由能（$\Delta G_r$）随反应温度的升高而增大，而第二步的 Gibbs 自由能（$\Delta G_r$）随反应温度的升高而减小。该方法由于没有水的生成，不会形成甲醇-水-碳酸酯三元共沸体系，所以对后续的分离过程没有影响[431]。该过程高的 Gibbs 自由能不利于反应平衡向形成产物的方向移动。鉴于反应吸热，升高反应温度能促进反应平衡向生成产物的方向移动，及时从反应体系中移走副产物氨也能改变反应平衡。

用于尿素醇解法合成碳酸二甲酯的多相催化剂多为金属氧化物，包括氧化锌催化剂、氧化铅基催化剂、稀土金属氧化物催化剂以及层状水滑石等，典型的催化剂体系有 $Zn\text{-}CeO_2\text{-}La_2O_3$[438, 439]。用于尿素醇解法合成碳酸二甲酯的均相催化剂有 $ZnCl_2$、$La(NO_3)_3$ 和离子液体[438]。离子液体由于具有高极性和强静电场，能有效抑制

碳酸二甲酯和氨基甲酸酯的甲基化副反应，从而提高碳酸二甲酯的选择性[438]。

#### 5. 醇和二氧化碳直接合成法

醇和二氧化碳直接合成法是所有碳酸酯合成方法中最符合绿色化学要求的途径，能有效固定二氧化碳温室气体，同时生产高附加值的化学品，自 20 世纪 80 年代起开始引起关注。以合成碳酸二甲酯为例，反应式如下：

$$CO_2 + 2CH_3OH \longrightarrow (CH_3O)_2CO + H_2O$$

二氧化碳热力学性质对反应的限制可通过加压二氧化碳和有效脱水克服。在无脱水剂的条件下，碳酸二甲酯的产率较低。脱水剂分为非回收型和可回收型[431]。非回收型脱水剂有原酸酯和二环己基碳二亚胺；可回收型脱水剂有缩醛和分子筛。对于原酸酯型脱水剂体系，二丁基二甲氧基锡烷是很有效的催化剂，但需要体系二氧化碳压力超过临界压力。非回收型脱水剂存在的主要缺点是难以从反应物-产物的混合体系中再生。使用可回收型脱水剂缩醛，同时添加少量酸作催化剂，如三氟甲磺酸钪或二苯胺三氟甲磺酸盐，能显著增加二丁基二甲氧基锡烷催化合成碳酸二甲酯的收率。其他催化剂体系有 $ZrO_2$、$CeO_2$、$H_3PW_{12}O_{40}$-$ZrO_2$、负载的 Cu-Ni 催化剂。在这些催化剂中，$ZrO_2$ 对二氧化碳和甲醇直接合成碳酸二甲酯的选择性最高。

#### 6. 氧化羰基化法

氧化羰基化法是合成碳酸二甲酯和碳酸二苯酯的主要方法。以碳酸二甲酯的合成为例，氧化羰基化合成碳酸二甲酯分为以甲醇为原料的液相法（最早由意大利 EniChem 公司开发）和液相法[由美国陶氏化学（DOW）公司开发]以及以亚硝酸甲酯为原料的气相法（最早由日本宇部兴产株式会社开发）[431, 436]。

CuCl 是液相法甲醇直接氧化羰基化的催化剂[439]，过程如下：

$$2CuCl + 2CH_3OH + 1/2O_2 \longrightarrow 2Cu(OCH_3)Cl + H_2O$$

$$2Cu(OCH_3)Cl + CO \longrightarrow (CH_3O)_2CO + 2CuCl$$

1983 年，意大利 EniChem 公司在浆态床反应器中实现了此法的工业化[440, 441]。该反应的强放热特点（$\Delta H_{500℃} = -318kJ/mol$）能使产物和未反应的原料气化从反应器中移出。EniChem 工艺在 120～140℃、20～40bar 的条件下进行，130℃、24bar 时，碳酸二甲酯的生产效率为 $130g/(L_{cat}·h)$。

液相法存在的问题也是显而易见的。首先，氧气需严格控制在 4%含量的一氧化碳爆炸极限以下。其次，因为水能促进类 $CuCl_x(OH)_y·nH_2O$ 相的铜物种生成，这种铜物种催化甲醇氧化羰基化生成碳酸二甲酯的活性低于 CuCl；且在含水的一氧化碳气氛下，CuCl 能被还原生成金属铜($2CuCl + CO + H_2O \longrightarrow 2Cu + CO_2 + 2HCl$)，造成铜催化剂失活和氯流失，所以氧化羰基化反应产生的副产物水会显著减弱催化

剂活性和稳定性。另外，氧气和一氧化碳产生的二氧化碳是另一个竞争性副产物，会降低甲醇的转化，而且催化剂 CuCl 在反应器中产生的氯化氢溶解在副产物水中会造成反应器的腐蚀。

值得注意的是，在该反应体系中存在适量的水有利于碳酸二甲酯的生成。碳酸二甲酯生产过程的最优水含量为 3wt%，对应的水/铜摩尔比为 0.8。当水含量低于 3wt%时，碳酸二甲酯的产率随水含量的升高而大幅增大，而当水含量超过这个极限后，生成的碳酸二甲酯大幅减少[441]。因此，反应器中的水含量、从反应器中萃取水的速率以及相关的反应器设计对于 EniChem 工艺十分关键。

另一个影响反应的因素是氯/铜摩尔比。当氯/铜摩尔比等于 1 时，反应过程的碳酸二甲酯选择性最高；当氯/铜摩尔比小于 1 时，碳酸二甲酯的选择性大幅降低。以氯化亚铜为催化剂时，为保持反应器中氯/铜摩尔比需要加入氯化氢抵消由水引起的催化剂失活，但氯化氢所产生的氯甲烷或二甲醚使碳酸二甲酯选择性变差。

由美国陶氏化学公司开发的气相法甲醇直接氧化羰基化合成碳酸二甲酯是由 EniChem 公司的液相法演变并进一步发展而来，反应在固定床反应器上以连续流的方式进行，相比于液相法，此法无须分离产物和催化剂，优点明显。在反应温度为 100～130℃，压力为 1～3MPa 条件下，甲醇泵入气化室经气化后在固定床反应器上与 CO、$O_2$ 混合反应。气相法催化剂为通过浸渍法将氯化铜或甲氧基氯化铜-吡啶配合物[$(C_5H_5N)Cu(OCH_3)Cl$]负载在活性炭上得到。当其中铜含量为 5wt%～10wt%时，催化剂的活性较优。表面氧化后的活性炭载体（表面带有羧基和羟基）能提高铜催化剂稳定性，但反应过程中氯化氢的形成会造成氯流失[105, 107]，过程如下：

$$AC—COOH + CuCl_2 \longrightarrow AC—COOCuCl + HCl \quad (\text{AC 表示活性炭})$$

$$AC—OH + CuCl_2 \longrightarrow AC—OCuCl + HCl$$

铜催化甲醇氧化羰基化生成碳酸二甲酯的过程可分为以下三步。首先，氯化铜和两分子甲醇之间形成甲氧基氯化铜，同时产生氯甲烷和水：

$$CuCl_2 + 2CH_3OH \longrightarrow Cu(OCH_3)Cl + CH_3Cl + H_2O$$

其次，一氧化碳和甲氧基氯化铜配位后甲氧基迁移插入形成甲氧酰基氯化铜物种：

$$Cu(OCH_3)Cl + CO \longrightarrow Cu(COOCH_3)Cl$$

最后，甲氧酰基氯化铜和甲氧基氯化铜之间反应形成碳酸二甲酯和氯化亚铜：

$$Cu(COOCH_3)Cl + Cu(OCH_3)Cl \longrightarrow (CH_3O)_2CO + 2CuCl$$

氯化亚铜经由甲醇参与的氧气氧化再生甲氧基氯化铜：

$$2CuCl + 1/2O_2 + 2CH_3OH \longrightarrow 2Cu(OCH_3)Cl + H_2O$$

动力学研究显示，反应生成碳酸二甲酯的速率对氧气呈零级，对一氧化碳和甲醇的动力学级数分别为 0.8～1 和 1～1.4，这些结果表明一价铜被氧气氧化远快于甲氧基氯化铜的形成和羰基的插入，所以反应物进料比例方面甲醇和一氧化碳

相比于氧气应大幅过量。铜催化剂随氯的流失而失活，反应如下：

$$2CuCl_2 + 3CH_3OH \longrightarrow Cu_2(OH)_3Cl + 3CH_3Cl$$

对催化剂失活过程的研究显示，随着反应的进行，氯大量流失导致催化剂失活并伴随催化剂的烧结和团聚，形成 0.2～1μm 的颗粒。$CuCl_2$ 含量为 10.3wt%的催化剂在反应气流中 90h 后，氯/铜质量比从初始阶段的理论值 1.12 降至仅 0.24，并伴随 $Cu_2(OH)_3Cl$、$Cu(OH)Cl$ 晶相的出现，而这两种晶相中由于氯离子被羟基取代，所以铜离子均只和羟基的氧原子相连。失活后的活性炭负载氯化铜催化剂可在氮气稀释的氯化氢或氯甲烷气流中后处理再生。用含氢氧根的溶液浸渍活性炭负载氯化铜催化剂，可以提高负载催化剂的活性。其原因在于：浸渍后生成了副氯铜矿相 $\gamma$-$Cu_2(OH)_3Cl$，因 CO 在表面的吸附和副氯铜矿相中二价 Cu 更易被还原成一价铜，使得它成为催化活性更高的物种。由浸渍氢氧根溶液引入的抗衡阳离子对甲醇转化率和碳酸二甲酯选择性无明显影响。而铜/氢氧根的摩尔比对碳酸二甲酯的产率有直接影响，最优铜/氢氧根摩尔比为 1。铜/氢氧根摩尔比决定了用含氢氧根的溶液浸渍活性炭负载氯化铜催化剂后形成的 $Cu_2(OH)_3Cl$ 晶型。$Cu_2(OH)_3Cl$ 分为 $\alpha$-型氯铜矿（atacamite）和 $\gamma$-型副氯铜矿（paratacamite），当铜/氢氧根摩尔比为 1 时，形成 $\gamma$-$Cu_2(OH)_3Cl$；当铜/氢氧根摩尔比为 2 时，形成 $\alpha$-$Cu_2(OH)_3Cl$。$\gamma$-$Cu_2(OH)_3Cl$ 的催化活性高于 $\alpha$-$Cu_2(OH)_3Cl$。

$CuCl_2$-活性炭催化剂因氯流失引起的失活也可通过加入 5wt%左右的 $MgCl_2$ 或 KCl 助剂形成氯铜比很高、对氯流失不太敏感的氯铜酸盐 $MgCuCl_4$ 或 $KCuCl_3$ 来抑制。

另一条气相氧化羰基化合成碳酸二甲酯的途径是由日本宇部兴产株式会社开发的间接氧化羰基化法，由一个非催化过程和一个催化过程组成。

第一个过程为甲醇、氧气和一氧化氮合成亚硝酸甲酯的非催化过程：

$$4CH_3OH + 4NO + O_2 \longrightarrow 4CH_3ONO + 2H_2O$$

反应在 60℃的液相条件下进行，反应接触时间为 0.5～2s。这个反应实际上包括两个连续的氧化反应：

$$2NO + 1/2O_2 \longrightarrow N_2O_3$$

$$2CH_3OH + N_2O_3 \longrightarrow 2CH_3ONO + H_2O$$

由于这个过程会生成水，所以产生的亚硝酸甲酯需要除水以确保下一步碳酸二甲酯的合成在完全无水的条件下进行，保证催化剂在生产运行期间活性的稳定。

第二个过程是在 100～120℃、0.5～1MPa 的条件下，亚硝酸甲酯和一氧化碳合成碳酸二甲酯：

$$2CH_3ONO + CO \longrightarrow (CH_3O)_2CO + 2NO$$

反应在固定床反应器上，由活性炭负载的氯化钯进行催化，无水伴生。反应物与催化剂的接触时间为 0.5～5s，碳酸二甲酯的生产效率为 200～600kg/($m^3_{cat}\cdot h$)，考

虑催化剂的再生，其使用寿命约为一年。载体的酸碱性对宇部兴产工艺所用催化剂体系的性能有重要影响，催化剂在活性炭载体上的催化效率优于在 $\gamma$-$Al_2O_3$、Y 分子筛和二氧化硅载体上，其原因在于亚硝酸甲酯会在酸性载体上分解生成甲酸甲酯或形成甲醛缩二甲醇，反应式如下：

$$2CH_3ONO \longrightarrow HCOOCH_3 + N_2O + H_2O$$

$$2CH_3ONO + CH_3OH \longrightarrow CH_2(OCH_3)_2 + 2NO + H_2O$$

而在碱性载体上大量副产物草酸二甲酯的生成，使得碳酸二甲酯的选择性降低。

第二个过程使用的钯催化剂，其催化活性物种是零价钯被亚硝酸甲酯和助氧化剂氧化产生的二价钯。钯催化剂分为含氯催化剂和无氯催化剂。其中含氯的钯催化剂体系有 Pd-$CuCl_2$/$\gamma$-$Al_2O_3$[442]、Pd-$CuCl_2$-KCl/活性炭[443]。钯-铜构成的双金属体系类似用于 Wacker 反应的催化体系，Pd 和 $CuCl_2$ 之间的协同效应提高了催化活性，$CuCl_2$ 的 $Cu^{2+}$起到氧化 Pd(0)到 $Pd^{2+}$的作用，提高了催化剂活性；体系中的 $Cl^-$作为配体能稳定 Pd(0)被氧化后生成的 $Pd^{2+}$。但含氯催化剂会因氯以生成氯甲酸甲酯的形式流失，以及二价钯被一氧化碳还原成零价钯团聚而不稳定，而且氯离子的引入造成反应设备腐蚀，并且由催化剂成分带入的余氯影响碳酸二甲酯纯度。

开发高效的无氯催化剂用于催化甲醇气相氧化羰基化是氧化羰基化合成碳酸二甲酯研究的下一个目标。通过阳离子交换在硅铝分子筛上负载铜催化剂是目前主要采用的制备无氯催化剂的方法。阳离子交换的方法包括液相阳离子交换、高温无水条件下的固相阳离子交换和蒸汽交换这三种手段。NaY 分子筛具有均一的孔道结构，是制备无氯钯催化剂的理想载体，已报道的催化剂有 Pd/NaY 分子筛[444, 445]、Cu 掺杂的 Pd/NaY 分子筛[446]。含氯钯催化剂和无氯钯催化剂催化亚硝酸二甲酯气相羰基化合成碳酸二甲酯的机理是不同的（图 7.5）。在 $PdCl_2$-$CuCl_2$/活性炭催化剂体系中，反应速率与一氧化碳分压成正比，但与亚硝酸二甲酯的分压无关。因此认为反应的决速步骤是羰基插入 Pd—OMe 形成 PdCl(COOMe)中间体，随后被另一分子亚硝酸二甲酯进攻生成碳酸二甲酯和一氧化氮。伴随的副反应是 PdCl(COOMe)中间体的还原消除，形成氯甲酸甲酯造成氯流失和催化剂活性的大幅下降。可通过向反应体系中补充少量的氯化氢使失活的催化剂恢复活性。对于 Pd/NaY 分子筛催化剂体系，一般认为 $Pd^{2+}$通过离子交换反应与载体分子筛笼状骨架上的氧原子形成四配位的结构，因此二价钯被一氧化碳还原为零价钯的过程在一定程度上得到抑制。催化活性物种是锚定在 NaY 分子筛上的二价钯物种，反应速率与亚硝酸二甲酯的分压成正比，但与一氧化碳的分压无关。

无氯钯催化剂在长时间运行后的失活是妨碍它用于气相氧化法合成碳酸二甲酯工业化的瓶颈，这一瓶颈的突破在最近有了进展。借助理论计算工具的研究发

现，通过一个三分子参与的 Eley-Rideal 机理，亚硝酸甲酯能够在孤立的单核二价钯催化中心上选择性地转化为碳酸二甲酯；而二价钯能在一氧化碳气氛中被轻易地还原成零价钯，从而导致副产物草酸二甲酯的催化产生。为了避免上述还原的发生并抑制草酸二甲酯生成，需要寻找合适的载体通过配位形成稳定、独立的二价钯催化活性中心。理论计算发现，Y 型硅铝分子筛所具有的六元环结构的方钠石笼提供了稳定这些单核二价钯催化活性中心所需的配位环境。利用这些通过理论计算获得的见解，并通过超声辅助的蒸氨法合成的 Pd(Ⅱ)/NaYc 催化剂，能在 100h 的连续运行中保持碳酸二甲酯选择性超过 99.5%和 1600g/( $kg_{催化剂}$ ·h)的时空收率。动力学实验、中间体和催化剂的结构表征均验证了催化产生碳酸二甲酯的过程确实经过由一个吸附态的一氧化碳分子、一个吸附态的亚硝酸甲酯分子和一个非吸附态的亚硝酸甲酯分子参与的 Eley-Rideal 机理。

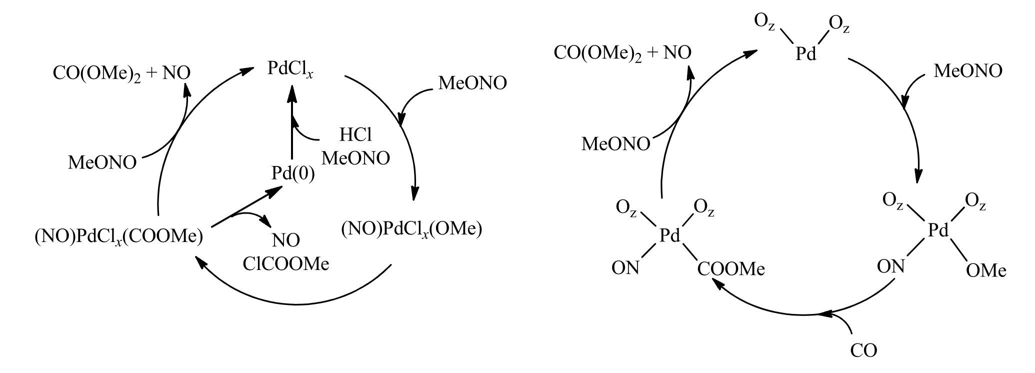



图 7.5　含氯及无氯钯催化剂催化亚硝酸二甲酯气相羰基化合成碳酸二甲酯的机理

7. 其他方法

相比其他碳酸酯，碳酸二苯酯和碳酸亚乙烯酯还有其他的合成方法。碳酸亚乙烯酯是碳酸乙烯酯的下游产物，上述的方法不适用于它的合成。

对于碳酸二苯酯，除了上述合成方法，还可以通过亚硝酸甲酯羰基化生产的草酸二甲酯和苯酚经过酯交换和脱羰的步骤合成：

$$2CO + 2CH_3ONO \longrightarrow (COOCH_3)_2 + 2NO$$

$$(COOCH_3)_2 + 2PhOH \longrightarrow (COOPh)_2 + 2CH_3OH$$

$$(COOPh)_2 \longrightarrow (PhO)_2CO + CO$$

碳酸乙烯酯和氯气在紫外线辐照下发生光氯化反应，或在 60～70℃下与磺酰氯反应，都能产生单氯化碳酸乙烯酯中间体，然后在 40～60℃下，加入有机胺发生脱氢氯化产生碳酸亚乙烯酯[446]。脱氢氯化的步骤也能在 350～500℃的气态条件下，在流化床反应器中进行，催化剂为浸渍氯化锌[447]。

### 7.1.6　聚碳酸酯的合成

聚碳酸酯是化学结构中含有碳酸酯重复单元的热塑性聚合物材料。最常见的商品化聚碳酸酯是双酚 A 聚碳酸酯（BPA-PC），它是在 20 世纪 50～60 年代期间为开发性能比聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）更高的聚合物材料时，由 Bayer 公司和通用电气公司的研发人员各自独立发现的[448]。作为芳基聚碳酸酯，它的玻璃化转变温度高达 140～155℃，具有良好的韧性、出众的耐热变形性和高透明度。双酚 A 聚碳酸酯不仅可以通过和其他双酚单体的共聚进行改性，还可以和其他聚合物进行嵌段共聚，因此含有双酚 A 聚碳酸酯的聚合物材料广泛用于汽车内饰、太阳镜、防弹玻璃等场合[449]。但是已有的毒理学研究结果显示，双酚 A 聚碳酸酯中残留或分解产生的微量双酚 A（BPA）作为环境激素能导致内分泌失调，威胁着胎儿和儿童的健康，因此已被普遍禁止在婴儿和儿童用品中使用。由于 BPA 的潜在危害，目前采用 1, 1-二（4-羟基苯基）-环己烷（BPZ）、4, 4′-二羟基苯乙酮（BEP）、1, 1-双（4-羟基苯基）-3, 3, 5-三甲基环己烷（BP-TMC）、2, 2, 4, 4-四甲基-1, 3-环丁二醇（CBDO）替代双酚 A 作为合成芳基碳酸酯的单体（图 7.6）[447]。

HO OH BPA　HO OH BPZ　HO OH BP-TMC　O HO OH BEP　HO OH CBDO

图 7.6　双酚 A 及可替代双酚 A 的聚碳酸酯单体

相比芳基聚碳酸酯，烷基聚碳酸酯受制于较差的耐热性和易水解的特点并未受到足够重视。最早的烷基聚碳酸酯是由尼龙和氯丁橡胶的发明者卡罗瑟斯在 1930 年通过碳酸二甲酯和乙二醇的酯交换反应制得，但由于结晶态聚合物产品的熔点低于 100℃，所以在发明之初并未受到关注。近年来由于烷基碳酸酯良好的生物相容性和生物可降解性，烷基聚碳酸酯开始受到关注和重视，其中研究较多

的是聚三亚甲基碳酸酯（PTMC）。不同于聚酯等其他可生物降解的聚合物材料，PTMC 降解后产生非酸性的二醇和二氧化碳，它们在生物体内引起发炎等不良反应的可能性更小，所以 PTMC 制成的纳米颗粒、缝线和水凝胶适用于组织工程和药物输送。从 20 世纪 70 年代起，聚环己烯碳酸酯（PCHC）和聚丙烯碳酸酯（PPC）的合成开始受到关注，因它们能在空气中彻底燃烧无残留，被用作电子器件和陶瓷制造的牺牲型黏合剂[125]。相比聚环己烯碳酸酯，聚丙烯碳酸酯的机械性能更好、用途也更广。聚丙烯碳酸酯能作为可降解的包装材料，低分子量的聚丙烯碳酸酯可取代石油基聚合物用于聚氨酯的生产。沙特阿拉伯国家石油公司、科思创公司已实现二氧化碳为原料的聚环己烯碳酸酯和聚丙烯碳酸酯生产。

虽然聚丙烯碳酸酯和聚环己烯碳酸酯有上述提到的这些优点，但是这两种聚碳酸酯有两个不足：第一，它们的玻璃化转变温度低，分别为 37℃和 115℃；第二，它们缺少悬垂在聚合物链上或位于聚合物长链末端的基团用以进行官能团化修饰，限制了在高附加值功能材料中的应用。所以基于二氧化碳和环氧化物原料共聚反应，研制合成具有高玻璃化转变温度、高耐热性的可官能团化聚碳酸酯材料是今后这一领域的重要研究方向。

1. 光气缩聚法

光气缩聚法是双酚 A 聚碳酸酯最常用的合成方法。该方法是典型的界面缩聚，在由碱性水溶液和不与水互溶的有机溶剂构成的两相反应体系中进行。双酚 A 聚碳酸酯的单体双酚 A 溶解在含有氢氧化钠的碱性水溶液相中，光气溶解在通常由氯代烃构成的油相中。水相中的双酚 A 先被氢氧化钠去质子化形成双酚 A 的二钠盐：

$$(HOC_6H_4)_2CMe_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2(OC_6H_4)_2CMe_2 + 2H_2O$$

随后在水相和油相的界面上，双酚 A 二钠盐和光气反应形成双酚 A 氯甲酸酯，接着双酚 A 氯甲酸酯受到另一分子双酚 A 二钠盐的亲核取代，随着这个过程的进行，分子量逐渐增大形成双酚 A 聚碳酸酯，产生的副产物 NaCl 溶解在水相中[124]：

$$n\,Na_2(OC_6H_4)_2CMe_2 + n\,COCl_2 \longrightarrow [OC(OC_6H_4)_2CMe_2]_n + 2n\,NaCl$$

2. 熔融酯交换法

熔融酯交换法是一种替代光气缩聚法合成双酚 A 聚碳酸酯的方法。利用双酚 A 和熔融的碳酸二苯酯之间在无溶剂的高温（190～320℃）、减压（0.1～20kPa）条件下的酯交换反应合成双酚 A 聚碳酸酯，通过蒸馏移出副产物苯酚，使反应向生成聚合物的方向移动：

$$n\,(HOC_6H_4)_2CMe_2 + n\,(C_6H_5O)_2CO \longrightarrow [OC(OC_6H_4)_2CMe_2]_n + 2n\,C_6H_5OH$$

### 3. 环氧化物-二氧化碳共聚法

环氧化物-二氧化碳共聚法是一种能有效减少碳足迹的聚碳酸酯绿色合成方法。该方法使用无毒、丰富、廉价的二氧化碳替代剧毒的光气。因为环氧化物单体通常是液体并能有效溶解形成的聚合物和聚合反应使用的催化剂，所以该反应无须额外的溶剂。制备的聚合物中二氧化碳摩尔含量高达 50%，因此能大幅减少对基于化石来源原料的依赖并减少碳足迹。

环氧化物-二氧化碳共聚过程中有两个主要副反应：一个是环氧化物在连续开环过程中形成分子间的成醚反应；另一个是聚合过程中由于聚合链端活性中心“回咬”（backbiting）形成的环状碳酸酯。在正常的链增长阶段，需要考虑链转移对聚合产物链长的影响。虽然链转移反应会减小最终产物的链长，但通过控制催化剂浓度和选择链转移试剂，可以充分利用链转移反应精确控制聚合物分子量。

氧化环己烯（CHO）和环氧丙烷（PO）是环氧化物-二氧化碳共聚研究较多的两类环氧化物单体。对于前者，多种催化剂均能在相对温和的条件下催化氧化环己烯和二氧化碳的共聚，即使在较高温度下也能获得很高的聚碳酸酯选择性。对于后者，虽然也能与二氧化碳共聚生成相应的聚碳酸酯，但是需要合理地选择催化剂和反应温度来消除环状碳酸酯副产物的形成。

环氧化物-二氧化碳共聚需要 Lewis 酸金属催化剂和亲核性共催化剂的协同催化实现。一般的聚合反应机理如图 7.7 所示[449]。共聚反应始于 Lewis 酸金属催化剂与环氧化物的配位（A），紧接着亲核性共催化剂对络合的环氧化物发生亲核取代反应，环氧化物开环并产生金属-烷氧基物种（B）。随后金属-烷氧基物种中间体插入一分子二氧化碳，形成金属碳酸盐中间体（C），金属碳酸盐中间体进而再对环氧化物进行开环。通过这个过程，环氧化物和二氧化碳的连续交替嵌入生成链状聚碳酸酯。通常认为，这个共聚反应的决速步骤是阴离子聚合物链对环氧化物的开环步骤，而非二氧化碳的插入步骤。



图 7.7 环氧化物-二氧化碳共聚合成聚碳酸酯的反应过程

对环氧化物-二氧化碳共聚法合成聚碳酸酯的研究始于 1969 年，Inoue 开发了二乙基锌和水构成的非均相催化剂体系用于二氧化碳和环氧丙烷的共聚[450, 451]。自此之后，一大批均相和非均相催化剂问世。广泛使用的非均相催化剂包括戊二酸或其他羧酸的锌盐，以及双金属氰化物[449]。这些非均相催化剂体系相比均相催化剂通常需要更高的反应温度、二氧化碳压力以及更大的催化剂用量，并且在聚合过程中存在更多由环氧化物开环成醚导致的缺陷和由此导致的更宽分子量分布。此外，由于缺少对催化活性位点的调控，较难研究共聚反应的催化机理。但这些非均相催化剂相当稳定，并且能从廉价的原料出发制备，因此仍用于基于二氧化碳的聚碳酸酯工业生产。

由四苯基卟啉铝和三苯基膦或有机季铵盐构成的均相催化剂体系是第一个具有单一催化位点的均相催化剂体系[452]。尽管催化剂活性较低，但是它们催化生成

(BDI)ZnX (X = OMe, OAc)

M = $Al^{III}$, $Cr^{III}$

M = $Co^{III}$, $Cr^{III}$

图 7.8　二氧化碳-环氧化物共聚的代表性均相催化剂

的碳酸酯聚合物具有近乎完美的交替结构和很窄的分子量分布。随着这个体系的发现，一大批具有更高活性和聚碳酸酯选择性的均相催化剂体系涌现出来（图 7.8）。有代表性的催化剂体系包括酚氧基邻位具有大位阻取代基的二苯氧基锌盐、$\beta$-二亚胺基烷氧基锌盐[(BDI)Zn(OR)]或$\beta$-二亚胺基羧酸锌盐[(BDI)Zn(OAc)]、金属卟啉、金属(salen)和金属(salan)配合物以及双金属大环配合物，其中研究较为充分的是钴(salen)配合物，先后开发了两代催化剂体系。

典型的第一代催化剂体系是由$Co^{III}$(salen)X（X= $Cl^-$, $N_3^-$或2, 4- 二硝基酚氧阴离子）和如季铵盐（$^nBu_4NX$）或季鏻盐（PPNX）等外源性鎓盐助催化剂构成的二元催化剂体系（图 7.9）。反应动力学结果显示，反应速率对催化剂浓度的级数处在 1～2 之间，说明在反应决速环氧化物的开环过程中同时存在双金属催化通道和单金属催化通道（图 7.10）。二元催化剂虽能催化产生具有完美交替结构的共聚物，在使用手性 salen 配体的条件下也能够实现很好的区域选择性和立体化学控制，但是在较高的温度或较高的转化率下，会生成相当多的环状碳酸酯副产物。另外由于二元催化剂的特点，这些催化体系通常呈现出很长的反应诱导期，催化剂在低加载量时的活性较低。



图 7.9　二氧化碳-环氧化物共聚的第一和第二代 Co(salen)配合物催化剂以及避免“回咬”的机理

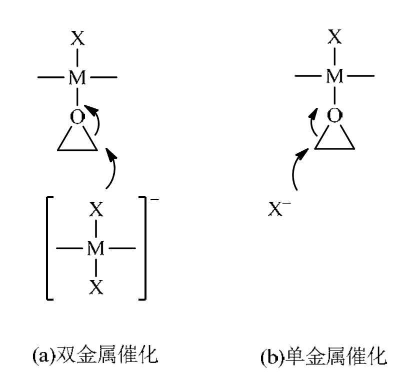



图 7.10　Co(salen)配合物二元催化剂体系中环氧化物开环步骤的两条反应通道

为克服第一代催化剂体系的这些局限，通过共价键把鎓盐助催化剂连接到 salen 配体的骨架上形成双功能催化剂，开发出第二代催化剂体系。由于催化剂和助催化剂连接在同一个分子上，第二代催化剂体系可以在极低的催化剂用量下保持高活性。钴离子邻近的季铵阳离子链通过静电相互作用可以吸引解离的阴离子聚合物链，并防止它“漂入”溶液中。这使得聚合物链能迅速回到金属中心并继续实现链增长。而且这种静电相互作用抑制了“回咬”带来高的环状碳酸酯选择性，并在较高反应温度（70～120℃）下保持高的聚碳酸酯选择性。

为解决聚丙烯碳酸酯和聚环己烯碳酸酯缺少可官能团化基团进行改性或修饰的不足，可以直接使用带官能团的环氧化物单体和二氧化碳共聚，也可以对带有活性基团的聚合物骨架进行聚合后的改性修饰。带官能团的环氧化物单体有四类：带有吸电子基团的末端环氧化物、缩水甘油醚、4-取代基氧化环己烯（图 7.11）和其他脂环族环氧化物。带有吸电子基团的末端环氧化物单体主要是环氧苯乙烯（SO）、环氧氯丙烷（ECH）、2-乙烯基环氧乙烷（VIO）、环氧丙烯酸苄酯（图 7.12）。缩水甘油醚单体可由功能性醇分子对环氧氯丙烷的亲核取代制备，典型的缩水甘油醚单体结构见图 7.13。脂环族环氧化物单体中的氧化柠檬烯（LO）和双氧化柠檬烯（LDO）可以通过柠檬烯这一可再生的生物质烯烃环氧化得到（图 7.14），而且双氧化柠檬烯和二氧化碳共聚得到的聚碳酸酯材料的玻璃化转变温度达 135℃[453]。

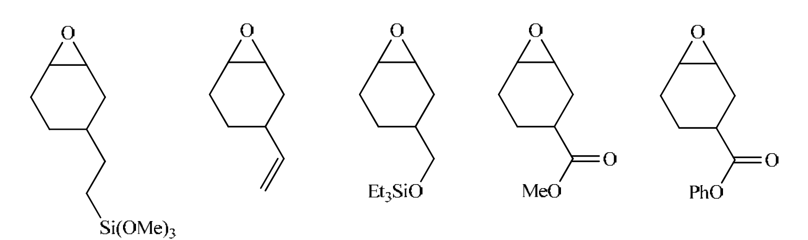



图 7.11　4-取代基氧化环己烯单体

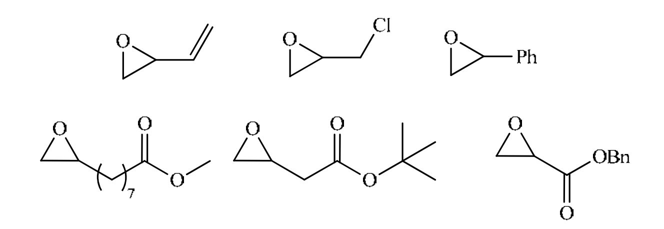



图 7.12　带有吸电子基团的末端环氧化物单体

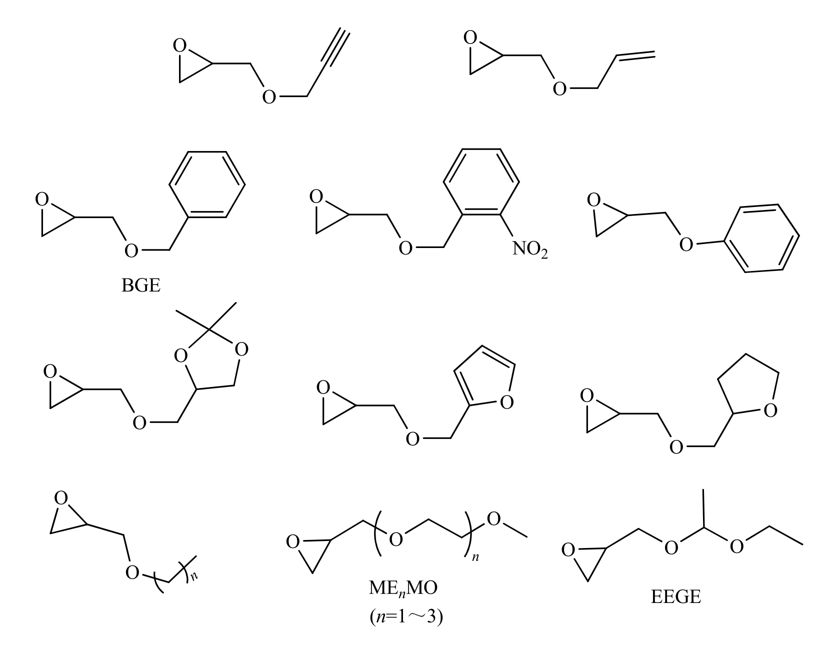



图 7.13　典型缩水甘油醚单体

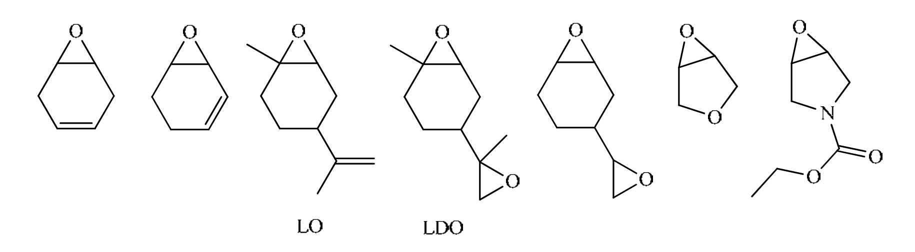



图 7.14　脂环族环氧化物单体

开发高效、高选择性催化这些官能团化环氧化物单体和二氧化碳共聚反应的催化体系仍是具有挑战性的研究工作。以带有吸电子基团的末端环氧化物单体和二氧化碳的共聚为例，通常带有吸电子基团的末端环氧化物因吸电子取代基降低

环氧化物与金属中心的配位能力，导致它们相比环氧丙烷具有更高的活化能。在区域选择性方面，连接了吸电子基团使得次甲基上的碳中心更亲电子，导致它的 C—O 键相比于另一侧的 C—O 键更容易断裂，这使得开环后产生的碳酸根离子更容易“回咬”邻近次甲基，从而形成环状碳酸酯（图 7.15）。除(BDI)Zn(OAc)和(BDI)Zn(OR)外，目前针对上述这些单体较为有效的共聚催化剂体系很有限。

图 7.15　吸电子基团的末端环氧化物单体插入二氧化碳后“回咬”邻近次甲基

## 7.1.7　羟基酸和内酯的合成

羟基酸（hydroxycarboxylic acid）是碳链上有羟基取代的烷基羧酸，内酯（lactone）是由羟基酸分子内羧基和羟基脱水环合形成的环状酯，因此羟基酸和内酯之间可以通过水解和酯化进行化学转化[454]。

根据羟基在羧酸碳链上相对于羧基的位置，羟基酸按希腊字母的顺序被依次命名为 $\alpha$-羟基酸、$\beta$-羟基酸、$\gamma$-羟基酸和 $\delta$-羟基酸，重要的羟基酸有乙醇酸、乳酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸。内酯根据环合前对应的羟基酸分别命名为 $\alpha$-内酯、$\beta$-内酯、$\gamma$-内酯、$\delta$-内酯和 $\varepsilon$-内酯，具有重要用途的内酯包括 $\beta$-丙内酯（$\beta$-propiolactone）、$\gamma$-丁内酯（$\gamma$-butyrolactone，GBL）、$\gamma$-戊内酯（$\gamma$-valerolactone，GVL）和 $\varepsilon$-己内酯（$\varepsilon$-caprolactone）。

羟基酸广泛分布在自然界中，在如三羧酸循环、糖的发酵、植物和动物的代谢过程中扮演着重要的角色[454]。第一个被发现的羟基酸是 Scheele 在变质牛奶中分离出来的，由乳酸杆菌催化乳糖发酵产生的($R$)-(−)-乳酸。羟基酸特别是 $\alpha$-羟基酸，由于能对角质层细胞之间的细胞内聚力进行调控，而被广泛用于化妆品中。工业上大规模生产的羟基酸有乙醇酸、乳酸、柠檬酸和扁桃酸等。乳酸是可生物降解的聚乳酸酯的前体，由于相邻位置的两个官能团会削弱连接这两个官能团的碳-碳键，所以在有机合成中 $\alpha$-羟基酸可以脱去一个羧基合成少一个碳的醛：

$$\text{R—CH(OH)—COOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{稀})} \text{R—CHO} + \text{HCOOH}$$

$$\text{R—CH(OH)—COOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓})} \text{R—CHO} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$$

类似地，$\beta$-羟基酸可以脱羧降解合成少一个碳的酮。$\beta$-羟基酸也可以通过羟基和 $\alpha$-氢的脱水形成 $\alpha,\beta$-不饱和羧酸，如 $\beta$-羟基丙酸能脱水生成丙烯酸，$\beta$-羟基

丁酸能脱水生成巴豆酸。$\gamma$-羟基酸和 $\delta$-羟基酸通过分子内酯化环合能形成 $\gamma$-内酯和 $\delta$-内酯。氨和内酯的反应可将内酯转化为内酰胺。

羟基酸和内酯具有广泛而重要的用途。乙醇酸可用于纺织印染和防皱、皮革脱灰，又因无毒和具有抗菌性而用于乳品工业的清洁剂、除锈剂和脱垢剂。

$\beta$-丙内酯可用作疫苗灭活剂，作用于病原体 DNA 或 RNA，改变病毒核酸结构达到灭活目的，而不直接作用于蛋白质。$\beta$-丙内酯能和氨反应得到 $\beta$-丙内酰胺，是构成 $\beta$-内酰胺类抗生素的重要结构单元。由于四元环结构的张力，$\beta$-丙内酯易水解开环形成 $\beta$-羟基丙酸，可用于合成可生物降解的聚酯聚合物，还可用作医药中间体以及合成 1, 3-丙二醇的原料。

$\gamma$-丁内酯是合成 $N$-甲基吡咯烷酮的原料，在人体内是 $\gamma$-羟基丁酸的前药；$\gamma$-丁内酯和乙酸乙酯进行克莱森缩合的产物是人工合成维生素 $B_1$ 的中间体，以及与硫化钠反应可得到重要的橡胶添加剂巯基二丁酸。$\gamma$-羟基丁酸存在于神经递质中，也是重要的精神药物和 $\gamma$-氨基丁酸的前体[455]。

$\gamma$-戊内酯是具有应用潜力的绿色溶剂和绿色燃料，能以玉米秸秆和木屑等生物质为原料大量生产。从生物质转化得到的 $\gamma$-戊内酯保留了葡萄糖 97%的能量，和汽油混合后的性能与乙醇汽油相当，但受制于传统内燃机的混合极限。将它进一步开环形成戊烯酸，然后脱羧形成丁烯，进一步在酸催化剂存在下进行寡聚，形成高分子量的液态烯烃或烷烃可能更有效[456]。$\gamma$-戊内酯可以通过催化氢化开环形成戊酸酯，这是另一种非常适合作汽油或柴油添加剂的化合物，被誉为新一代的纤维素基运输燃料[457, 458]。除此以外，$\gamma$-戊内酯具有的草药气味使其被大量用于食品香料添加剂、香水和香料工业。

1. 羟基酸的合成

1）$\alpha$-羟基酸的合成

乙醇酸是结构最简单的 $\alpha$-羟基酸，它的合成方法有水解法、羰基化法和电还原法[454]。

水解法的原料为氯乙酸，通常是将熔融的氯乙酸用 50%的氢氧化钠水溶液在 90～130℃下进行水解，产生含量约 60%的乙醇酸，其中混有 12%～14%的氯化钠，反应式如下：

$$ClCH_2COOH + NaOH \longrightarrow HOCH_2COOH + NaCl$$

通过蒸发浓缩，然后用丙酮萃取的方法可得到纯的乙醇酸。也可将氯乙酸在 150～200℃下用水蒸气水解，副产物则为氯化氢。水解法的最大缺点是耗水量大。

羰基化法合成乙醇酸是在酸催化剂作用下，甲醛或原甲酸酯和水在 30MPa 一氧化碳压力下反应合成乙醇酸。杜邦（DuPont）公司在 1940 年用此法工业化生产乙醇酸[459]。

由草酸电还原合成乙醇酸早在 20 世纪 90 年代已经实现工业化，反应式如下[460]：

$$(COOH)_2 + 4e^- + 4H^+ \longrightarrow HOCH_2COOH + H_2O$$

其他 $\alpha$-羟基酸的合成有氰醇水解法和氨基酸重氮化水解法[454]：

$$R—CHO + HCN \longrightarrow R—CH(OH)—CN$$

$$R—CH(OH)—CN + H_2O + H_2SO_4 \longrightarrow R—CH(OH)—COOH + (NH_4)_2SO_4$$

$$RCH(NH_2)COOH + HNO_2 \longrightarrow RCH(OH)COOH + N_2 + H_2O$$

2）$\beta$-羟基丙酸的合成

$\beta$-羟基丙酸通常是由 $\beta$-羟基腈水解反应制备，例如，环氧乙烷和氢氰酸反应生成 $\beta$-羟基丙腈，$\beta$-羟基丙腈水解生成 $\beta$-羟基丙酸[454]。

另一条合成途径涉及科尔伯氰合成法，首先烯烃和次氯酸加成形成氯醇：

$$R—CH{=}CH_2 + HOCl \longrightarrow R—CH(OH)—CH_2Cl$$

氯醇进而被氰基亲核取代转化为氰醇：

$$R—CH(OH)—CH_2Cl + NaCN \longrightarrow R—CH(OH)—CH_2CN + NaCl$$

最终氰醇水解生成 $\beta$-羟基酸：

$$R—CH(OH)—CH_2CN + H_2O + H_2SO_4 \longrightarrow R—CH(OH)—CH_2—COOH + (NH_4)_2SO_4$$

除了上述方法外，合成 $\beta$-羟基丙酸的一条重要途径是环氧乙烷的羰基化酯化开环反应，已发展的催化剂主要是各类基于羰基钴的催化体系[461, 462]。羰基钴配合物催化环氧化物的羰基化反应可追溯到 20 世纪 60 年代。例如，在 130℃、24MPa 的 CO 压力条件下，使用 $Co_2(CO)_8$ 催化环氧丙烷羰基化酯化合成了 $\beta$-羟基丁酸甲酯；用当量的 $HCo(CO)_4$ 或 $[Co(CO)_4]^-$ 为催化剂，催化 1, 2-环氧化物或 1, 3-环氧丁烷的羰基化反应生成了 $\beta$-羟基酸酯和 $\gamma$-丁内酯。随后，陆续有一批以羰基钴配合物为主催化剂的催化体系被报道，包括 $KCo(CO)_4$、$Co_2(CO)_8$/咪唑、$Co_2(CO)_8$/吡唑、$Co_2(CO)_8$/3-羟基吡啶[463]、$Co_2(CO)_8$-$ZnPy_2X_2$（X = Cl，Br，I；Py = 吡啶）[464]、$[BMIM][Co(CO)_4]$（BMIM = 1-丁基-3-甲基咪唑鎓盐）[465]、$[Co(CO)_4]^-$ 的 1, 1, 3, 3-四烷基胍盐[466]、$[Co(CO)_4]^-$ 的吡啶鎓盐[467]。还有相关报道仅利用 $Co_2(CO)_8$ 为催化剂，在常温常压条件下，以甲醇为溶剂，实现了烷基、烯基、芳香基、烷氧基、氯甲基、缩醛等官能团取代环氧化物的羰基化酯化反应[468]。

到目前为止，对羰基钴催化环氧化物羰基化酯化反应的机理认识仍相对模糊。通常认为含氮配体能够促进 $Co_2(CO)_8$ 中 Co—Co 键的断裂，进而形成 $[Co(CO)_4]^-$，随后与体系中的质子结合形成 $HCo(CO)_4$，接着对环氧化物进行 $S_N2$ 形式的氧化加成，得到 $\beta$-羟基烷基钴物种。随后 $\beta$-羟基烷基钴物种迁移插入一分子 CO 得到 $\beta$-羟基取代的酰基钴配合物，最后发生醇解，生成 $\beta$-羟基酸酯的同时羰基钴催化活性物种再生[469]。

2. 内酯的合成

1）γ-戊内酯的合成

乙酰丙酸还原酯化法是合成 γ-戊内酯的经典方法。原料乙酰丙酸是重要的生物质平台分子，大量产自农业废弃物和造纸工业的废料。乙酰丙酸还原酯化反应所需的催化剂一般需要兼具酸性和氢化还原能力。还原酯化法有两种可能的催化反应途径：一种是在金属催化剂作用下，乙酰丙酸先还原生成中间体 γ-羟基戊酸，随后 γ-羟基戊酸在酸催化下酯化环化形成 γ-戊内酯；另一种是乙酰丙酸先在酸催化下发生酮式-烯醇式异构，进而酯化关环形成五元环状的烯醇酯 5-甲基呋喃-2(3*H*)-酮中间体，或者 α, β-不饱和羧酸酯 5-甲基呋喃-2(5*H*)-酮中间体，这两种中间体中的 C══C 双键进一步被还原形成 γ-戊内酯。乙酰丙酸还原酯化法的催化剂研究已非常成熟，既有以 Ru、Pd 和 Ir 为代表的贵金属催化剂，也有以 Co 为代表的，由前过渡金属构成的催化剂，并且多相和均相催化剂的研究开发也较为广泛。所用到的典型酸助剂有可溶性的无机酸、磺酸树脂、酸性过渡金属氧化物、酸性分子筛等。

2）γ-丁内酯的合成

（1）雷佩（Reppe）脱氢酯化法。

γ-丁内酯的工业化生产是在 20 世纪 40 年代，由 BASF 公司开发实现的。雷佩脱氢酯化法的初始原料是乙炔和甲醛，在高压下一分子乙炔对两分子甲醛进行亲核加成得到 1, 4-丁二炔醇，经过催化氢化还原得到 1, 4-丁二醇，最后经过脱氢酯化得到产物。由于该脱氢过程是一个吸热反应，所以是在常压条件下，1, 4-丁二醇蒸气在 180～240℃下通过铜催化剂催化脱氢完成的，反应的中间体是 γ-羟基丁醛。脱氢酯化产生 γ-丁内酯的同时也生成副产物氢气，经过气液分离和蒸馏得到纯的 γ-丁内酯。

（2）顺酐直接加氢法。

以顺丁烯二酸酐（马来酸酐）为原料的顺酐直接加氢法是另一个生产 γ-丁内酯的途径。原料顺丁烯二酸酐主要来自苯或碳四馏分中的正丁烷或丁烯的氧化。在 160～280℃，6～12MPa 的压力下，预热的氢气和熔融的顺丁烯二酸酐通过镍催化剂催化加氢得到 γ-丁内酯。相比于雷佩脱氢酯化法，这个催化氢化工艺的副产物较多，包括丙醇、丁醇、丙酸和丁酸，需用采用蒸馏的方法进行纯化，而且由于副产物丙酸和丁酸的存在，对反应装置有耐腐蚀性的要求。

（3）顺酐酯化加氢法。

由顺丁烯二酸酐生产 1, 4-丁二醇和四氢呋喃过程中会生成 γ-丁内酯中间体，由此开发了顺酐酯化加氢法。顺丁烯二酸酐和甲醇在酸性离子树脂的催化下，发生酯化生成顺丁烯二酸二甲酯，然后在 2～8MPa 的压力和 150～250℃的温度下，

经过铜基催化剂的催化氢化得到 1,4-丁二醇、四氢呋喃和反应中间体 $\gamma$-丁内酯的混合物，其中还混有少量的丁二酸二甲酯，通过共沸蒸馏分离可以得到 $\gamma$-丁内酯。该反应的 $\gamma$-丁内酯含量可以通过温度和氢气压力进行调节。

3）$\beta$-丙内酯的合成

（1）将气态的甲醛和乙烯酮在低于 20℃下，通入丙酮或 $\beta$-丙内酯溶剂中，两者在氯化铝或氯化锌的催化下发生[2 + 2]环加成反应，以超过 90%的收率得到 $\beta$-丙内酯：

$$CH_2O + CH_2{=\!=}C{=\!=}O \longrightarrow CH_2CH_2CO_2$$

（2）$\beta$-内酯还可由环氧化物经过羰基插入扩环来合成，已报道的催化剂也主要是羰基钴催化剂。环氧化物的羰基化扩环反应研究目前主要集中在：①通过合适的助剂提高羰基钴催化剂的活性，使反应能在较温和的条件下以较高收率得到相应的内酯；②开发更为高效的催化剂；③筛选具有高度立体专一性及区域选择性的催化剂体系以获得纯的对映体产物；④拓展环氧化物的范围。

早期的研究工作始于 Shell 公司的 Drent 等，针对环氧乙烷和一氧化碳羰基化扩环合成 $\beta$-丙内酯的反应，早期开发的高活性催化剂组合是 $Co_2(CO)_8$/3-羟基吡啶体系[470]。在 6.0MPa、80℃的条件下反应 0.5h，环氧乙烷的转化率达 100%，$\beta$-丙内酯的选择性超过 98%。这是一项在环氧化物羰基化扩环反应上具有重大意义的研究，由此发展了多种基于 $Co_2(CO)_8$ 的催化剂体系。

以 $Co_2(CO)_8$ 或者[PPN][$Co(CO)_4$][PPN = 双（三苯基亚正膦基)铵]为主催化剂，以 $BF_3{\cdot}H_2O$、$BF_3{\cdot}Et_2O$、$BPh_3$ 或 $AlR_3$（R = Me，Et，Pr，Bu）等 Lewis 酸为助催化剂，催化 1, 2-环氧化物的羰基化扩环合成 $\beta$-内酯，Lewis 酸的存在大幅度提高了 $\beta$-内酯的收率。催化效率更高的体系是由 Lewis 酸和四羰基钴阴离子构成的复盐[Lewis 酸]$^+$[$Co(CO)_4$]$^-$，Lewis 酸可以是三价的 Cr 或 Al 的 salph 或卟啉配合物，如[(salph)Al$(THF)_2$][$Co(CO)_4$]或者(TPP)CrCl-$Co_2(CO)_8$(TPP = 四苯基卟啉)[471, 472]。(TPP)CrCl 可能会促进 $Co_2(CO)_8$ 歧化形成类似于[Lewis 酸]$^+$[$Co(CO)_4$]$^-$形式的催化活性物种。已有的报道显示，当底物是 4-羟基-1, 2-环氧化物时，在羰基化扩环过程中不生成 $\beta$-内酯，而是形成了 3-羟基-$\delta$-戊内酯。此外，在研究[(ClTPP)Al$(THF)_2$]$^+$[$Co(CO)_4$]$^-$[ClTPP = 四(4-氯苯基)卟啉]催化反式-2, 3-环氧丁烷的羰基化扩环反应中，意外发现生成了反式-2, 3-二甲基琥珀酸酐，根据反应可能的机理推测，琥珀酸酐是由 $\beta$-内酯再次发生羰基化扩环反应形成的[473]。

环氧化物的羰基化扩环反应的机理研究结果表明，该反应是一个多点协同催化的过程。反应经历了如下的四个步骤：

（1）通过 Lewis 酸助催化剂和环氧化物中的氧原子配位来实现环氧化物的活化。这是反应必需的步骤，因为可以有效降低开环的能垒和形成稳定的开环中间体结构。

（2）活性催化剂$[Co(CO)_4]^-$对环氧化物的 $S_N2$ 式氧化加成。$[Co(CO)_4]^-$亲核进攻环氧化物上空间位阻最小的碳原子，三元环开环同时形成烷基钴物种，若被进攻的碳原子具有手性，则该碳原子的手性在这个过程中发生翻转。

（3）Co—C（烷基）键中间迁移插入一分子羰基，形成酰基钴物种。

（4）酰基钴配合物中间体中的烷氧基进攻酰基碳原子发生还原消除，闭环得到产物 $\beta$-内酯。

## 7.2　含氮羰基化合物合成

### 7.2.1　脲类化合物的合成

脲类化合物是一类用途广泛的有机分子，由于结构中含有不同取代的肽键（—CONH—），故多数具有生物活性，在医药、农药上的应用相当广泛。许多脲类化合物可作为降血糖、抗癌等药物或药物中间体，还可用作除草剂、杀虫剂、植物生长调节剂和杀菌剂等农药[474, 475]。此外，它也是非光气法制备异氰酸酯的重要中间体[476]。脲类化合物的合成方法有很多，以下分别叙述。

1. 光气法

光气法是合成脲类化合物最直接和简单的方法（图 7.16），也是工业生产中最常采用的合成方法。光气法，即以光气为羰基源，首先胺与光气反应生成氨基甲酰氯，氨基甲酰氯与胺反应可根据不同种类的胺生成对称或不对称的脲，也可以脱除一分子的盐酸生成对应的异氰酸酯，再与胺反应生成脲。但是光气本身剧毒，在使用、运输和储存过程中存在着极大的危险性，并且该工艺产生大量的盐酸，会严重腐蚀设备和对环境造成污染[477]。因此，很多科研工作者都致力于开发一条有效的非光气路线来生产这些非常重要的化学品。

图 7.16　光气法合成脲类化合物

2. 异氰酸酯法

异氰酸酯及异硫氰酸酯与胺反应，可以直接生成对应的脲（图 7.17）。与光气

法类似，该法合成脲类化合物过程简单，后处理方便[477]。但是由于异氰酸酯本身剧毒且不稳定，故还需寻求更加绿色安全的合成方法。



图 7.17　异氰酸酯法合成脲类化合物

3. 叠氮化物法

苯甲酰叠氮化物可经过酰氯或者芳香羧酸与叠氮化物（$NaN_3$、$IN_3$、$TMSN_3$等）反应合成（图 7.18），苯甲酰叠氮化物经过热解或者光解发生库尔提斯重排（Curtius rearrangement）反应后生成异氰酸酯，异氰酸酯与胺反应，生成对应的脲类化合物[478-481]。



图 7.18　库尔提斯重排反应合成脲类化合物

采用一锅两步的策略，从芳香羧酸出发，合成了不同的对称脲及不对称脲，均能够得到中等以上的分离收率（图 7.19）。微波能够加速该反应的进程，1min 的反应时间就能够使反应基本上转化完全，得到 95%的目标产物。在该反应体系下，底物适用性非常广，并且能够高效地合成一些具有生物活性的不对称脲[482]。

1. PhOCOCl, $NaN_3$
$^tBuONa$ / DME, 25℃
2. $RNH_2$, 75℃

图 7.19　以芳香羧酸和叠氮钠为起始原料合成脲类化合物

在取代苄醇、$PhI(OAc)_2$ 与 $NaN_3$ 的作用下，可以一锅法合成脲类化合物，反应条件为：在氮气气氛下，取代苄醇（伯醇）为反应底物，加入 $PhI(OAc)_2$(5eq.) 和 $NaN_3$(10eq.)，乙腈为最优溶剂，首先在 0℃下反应 24h 后，升温至 80℃并继续反应 12h，二苯脲的收率能够达到 50%以上（图 7.20）。反应中，碘苯所含酸根对反应影响非常明显，对应酸的 p$K_a$ 值越大越有利于脲类化合物的生成，顺序为：$OAc^-$(51%)＞$F^-$(46%)＞$CF_3COO^-$(12%)＞$OTs^-$(8%)＞$Cl^-$(＜5%)。同时，底物中的取代基对产物产率影响也较大，当为给电子取代基时，脲类化合物是主产物，当为吸电子取代基时则主要生成酰胺[483]。

$PhI(OAc)_2$, $NaN_3$
$CH_3CN$, 0℃, 24h; 80℃,12h

图 7.20　取代苄醇合成脲类化合物

在叠氮基三甲基硅烷（$TMSN_3$）存在下，硝酸铈铵催化的酮的碳碳键断裂，生成叠氮氨基苯甲酰胺，随后与苯胺反应生成了 95%的 *N*, *N*-二苯基脲（图 7.21）。

硝酸铈铵(20mol%)
TEMPO (1.0eq.)
4Å 分子筛
EtOAc, 60℃, $O_2$

NaOAc
$CH_3CN$, 80℃, 24h

图 7.21　取代酮合成脲类化合物

烷基上不同的取代基（$R^1$）对产率有很大的影响，苯环上的取代基效应并不明显。同样，以 KI（20mol%）作为催化剂，TBHP（4eq.）作为氧化剂，苯甲醛与 $TMSN_3$(4eq.)在 75℃下反应 24h 后，得到 75%的叠氮氨基苯甲酰胺，苄胺作为底物时，也能够得到 17%的产物；叠氮氨基苯甲酰胺与苄胺、吗啉、苯胺反应能够分别得到对应的脲类化合物[481]。

有机叠氮化物能够非常容易与金属羰基化合物反应，生成对应的异氰酸酯配合物。Rh(Ⅰ)配合物催化的 *p*-叠氮甲苯与 CO 反应生成异氰酸酯的过程，$[Rh(DPE)_2]Cl$ 和 $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ 是活性最佳的两个催化剂，在苯胺存在下，能够将异氰酸酯转化为对应的二苯脲类产物（图 7.22）[484]。



图 7.22　Rh(Ⅰ)催化有机叠氮化物合成脲类化合物

此外，采用 Staudinger-aza-Wittig 反应（图 7.23）[485]，Chan-Lam 偶联反应（图 7.24）[486]，分别利用烷基叠氮化物和叠氮基甲酸酯，均能够以较高收率得到一些不对称脲。但是由于叠氮化物的合成较为复杂，且价格昂贵，不适合大剂量的制备，另外本身比较容易发生爆炸，因此实验操作比较危险，不适合工业化生产，因而不是一种安全可靠的合成脲类化合物的好方法。



图 7.23　Staudinger-aza-Wittig 反应



图 7.24　Chan-Lam 偶联反应

### 4. 霍夫曼重排法

霍夫曼重排（Hofmann rearrangement）反应是以氮原子上没有取代基的酰胺为原料，与当量的卤素试剂在碱性条件下发生重排反应，是一个 1, 2-亲核重排反

应。酰胺中氮原子上的氢原子先被溴取代，生成 *N*-溴代酰胺，这时氮原子上连接的两个吸电子基团使得氮原子上的氢在碱性条件下被解离，形成负离子，继而重排为异氰酸酯，后者水解并脱除羧基，得到伯胺。由于反应过程中有异氰酸酯中间体产生，在加入胺类化合物时，即可生成对应的脲类化合物[487, 488]。

近年来，通过霍夫曼重排反应生成脲类化合物，多见采用高价碘化合物为氧化剂的报道。二乙酸碘苯[DAIB，$PhI(OAc)_2$]诱导酰胺进行霍夫曼重排形成异氰酸酯中间体，异氰酸酯遇水水解生成对应的胺，异氰酸酯可与胺反应生成脲类化合物（图 7.25），但是目标产物的产率相对较低（＜60%）[489]。

图 7.25　霍夫曼重排反应合成脲类化合物

$PhI(OAc)_2$ 作为氧化剂时会生成大量的 *N*-乙酰苯胺，这是由于反应体系中存在乙酸根离子，乙酸根离子极易与胺反应生成 *N*-乙酰苯胺，这可能是反应过程中目标产物产率低的根本原因。将氧化剂换为 PhIO 后，能够显著提高二苯脲产率，产率提高到 92%（图 7.26）。同时，在反应中加入 1.5eq.的一级胺或二级胺后，能够以较高产率得到对应的不对称脲，表现出非常好的底物适用范围；也可以 2-氨基苯甲酰胺及其类似物作为反应底物，生成一些环脲类产物[490]。

图 7.26　PhIO 诱导的霍夫曼重排反应

在反应中，如果将氧化剂的量减半后，则能够生成酰基脲类化合物（图 7.27）。采用 $TBABr_3$（0.5eq.）-DBU（1eq.）能够将芳基酰胺及烷基酰胺转化为酰基脲类化合物，酰胺上的取代基对反应有很大的影响，目标产物产率最高可达到 95%[491]。采用 *N*-氯酰胺为底物，KF 为催化剂，也能够得到相应的酰基脲类化合物，反应过程为：首先氟化物使 *N*-氯酰胺去质子化后，经过霍夫曼重排形成异氰酸酯中间体，*N*-氯酰胺进攻异氰酸酯后水解得到酰基脲[492]。虽然酰胺经过霍夫曼重排后与胺反应生成脲类化合物的报道并不多，但是该方法有利于构建一些不对称脲。

$TBABr_3$ (0.5eq.), DBU(1.0eq.)

$CH_2Cl_2$, 室温, 0.5～1h

图 7.27　经霍夫曼重排反应合成酰基脲类化合物

5. 洛森重排法

洛森重排（Lossen rearrangement）是异羟肟酸（即酰羟胺）单独或在碱脱水剂存在下加热发生重排成异氰酸酯，后者经水解成伯胺的反应。但是在不经过水解之前，该反应中被活化的异羟肟酸能够被转化成相应的异氰酸酯，异氰酸酯能够与胺反应生成对应的脲类化合物[493]。

当以 2, 4, 6-三氯-1, 3, 5-三嗪（TCT）作为引发剂时，通过洛森重排反应可以实现一锅两步法制取脲类化合物。具体方法为：在氮气保护下，将异羟肟酸溶于二氯乙烷溶液中，加入 *N*-甲基吗啉（NMM）及 0.4 倍原料物质的量的引发剂 TCT，在 0℃下反应 90min，待异羟肟酸完全转化为异氰酸酯时加入有机胺，并在 84℃下反应 15h，得到脲类化合物，最高产率可达 99%（图 7.28）[494]。进一步研究发现，用更易得的溴化二甲基溴化硫（BDMS）为引发剂，也可以实现一系列脲类化合物的合成，当有机胺带有给电子取代基时，对应产物产率高，当有机胺带有吸电子取代基时，对应产物产率下降[495]。

1. TCT, NMM, DCE, 0℃

2. $R^2NH_2$, 回流

图 7.28　洛森重排合成脲类化合物

利用 $Ru(bpy)Cl_2$ 作为光催化剂，$CBr_4$（4eq.）作为溴试剂，并添加催化量的 DMF（20%），蓝光 LED 照射反应 8h 后能够得到 94%的不对称脲产物。对照实验表明没有

光催化剂或者光照反应均不能发生，说明该反应是一个光催化的反应。另外，没有DMF也不能够发生该反应（图7.29）。该光催化体系中，底物适用范围广，能够将芳香胺、一级胺、二级胺转化为对应的不对称脲，是一个非常好的合成方法[496]。

$Ru(bpy)Cl_2$ (1mol%), $CBr_4$ (2eq.)

DMF (20mol%), 蓝光 LED

$CH_3CN$, 室温，8h

图7.29　光催化洛森重排合成脲类化合物

6. 氧化硫脲法

官能团的保护和去保护在有机合成中是一种常用的策略。硫脲类化合物是一类重要的化合物，常用硫羰基保护羰基，而硫羰基能够经氧化作用最后转变为羰基，是一种比较常见的羰基保护策略（图7.30）。研究表明经过氧化钾、过硫酸盐、高碘酸盐等多种氧化剂氧化，硫代羰基化合物转化为羰基化合物，该类反应的核心是氧化剂[497]。例如，以过硫酸氢钾复合盐为氧化剂（$KHSO_5$∶$KHSO_4$∶$K_2SO_4$ = 2∶1∶1，摩尔比），通过研磨的方式可以氧化硫脲生成相应的脲类化合物。例如，1, 3-二苯基硫脲氧化生成二苯脲，反应所需时间短（5～60min），后处理方便，产率良好[498]。




图7.30　硫脲氧化合成脲类化合物

显然，由于原料限制为硫脲类化合物，用该方法合成脲类化合物并不常见；因此，氧化硫脲法并不是一种常规制备脲类化合物的方法。但是在有机合成中，用于羰基的保护和去保护反应中还是具有一定的应用价值。

7.　尿素及尿素衍生物取代法

尿素是人类历史上第一个通过无机化合物制取的有机化合物，也是最简单的脲类化合物。由于其制备技术成熟且价格低廉，因此利用尿素与胺、卤代物反应来制备脲类化合物具有一定的成本优势。

胺与尿素混合，加热到170～240℃后，在不需要催化剂的条件下能够直接生成二取代脲，该过程中氨气是唯一的副产物，且氨气有可能循环利用或直接作为氮肥的原料进一步提升其附加值，也同时避免环境污染问题。在惰性气氛下该反

应能够避免胺的氧化，有效提高反应的选择性。虽然尿素与胺能够直接交换生成相应的氨脲类化合物，但是需要的温度过高和反应时间较长，微波辅助情况下能够将该反应的条件极大优化。利用微波技术，胺及其衍生物能够与尿素快速反应，一般仅需要几分钟就能够完成反应，生成对应的二取代脲，最高产率达到 96%以上，是一种比较方便快捷的方法，但微波法不能大规模应用（图 7.31）[499]。

$$Ph{-}NH_2 + H_2NC(O)NH_2 \xrightarrow[t\,>\,1h]{170\sim240℃} PhNHC(O)NHPh$$

$$Ph{-}NH_2 + H_2NC(O)NH_2 \xrightarrow[t\,<10min]{\text{微波}} PhNHC(O)NHPh$$

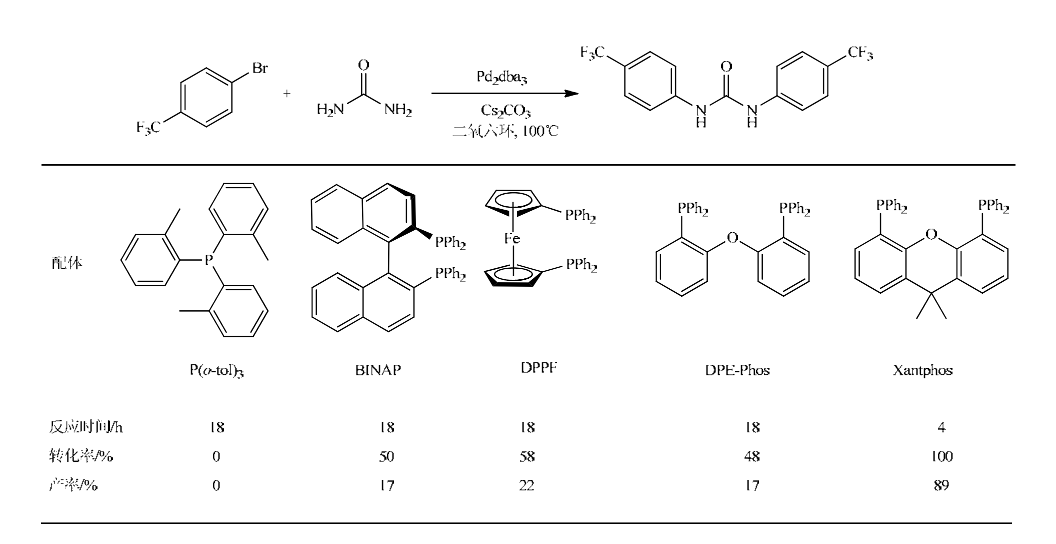
图 7.31　尿素及其衍生物合成脲类化合物

催化剂存在时能够显著优化反应条件，提高反应效率。$CeCl_3{\cdot}3H_2O$-KI[500]、$I_2$[501]、$Fe(OH)_3@Fe_3O_4$[502]、乙酸铜[503]、氧化石墨烯[504]等作为催化剂，能够催化尿素与带有不同取代基的胺反应生成一系列脲类化合物,反应甚至不需要溶剂，反应温度可低至 80℃左右，较非催化过程温度大大降低，产率可以接近 99%。

不对称脲通常比对称脲更具有生物活性，一些不对称脲类化合物被广泛用于各种农药及医药中间体的合成与应用，是一种更为有用的脲类化合物。采用尿素法也能够合成众多不对称脲类化合物（图 7.32）。通过控制反应条件及选择合适的催化剂，胺与尿素仅发生半交换，形成单取代脲，单取代脲可用于构建一些新的不对称脲[505, 506]。即使是在无催化剂的条件下，苯基脲与胺在溶剂中加热回流 8～12h 后，不对称脲的收率最高可达到 95%以上[507]。利用磺化的聚硼酸酯作为催化剂，苯基脲及芳香胺、苄胺等作为底物，无溶剂条件下，120℃反应 0.75～1.5h，不对称脲的收率最高能够达到 94%[508]。$Cu(OAc)_2$ 作为催化剂也能够很好地催化该反应，*N*-乙基脲与苯胺及 4-氟苯胺进行反应，不对称脲的收率能够达到 70%以上。该研究表明，Cu(Ⅱ)催化脲的转酰胺基作用是经过亲核取代机理，即亲核性强的胺取代亲和性弱的胺。氮原子上带有取代基的尿素衍生物发生胺交换反应时，产物取决于胺的亲核性。当胺的亲核性大于被取代的胺时，生成对称脲；若两者的亲核性相近，则形成由非对称脲和对称脲组成的混合物。因此按照该合成策略，在合成不对称脲的过程中，需要选择合适的亲核试剂才能够得到较高收率的不对称脲类化合物，否则会得到对称脲类化合物[503]。

图 7.32　以尿素及其衍生物为原料合成不对称脲类化合物

芳基卤代物，如碘苯、溴苯和氯苯等，卤素中的孤电子对与苯环存在 p-π 共轭，使得卤素在亲核取代反应中不易离去，从而造成其在有机反应中的应用受到限制。尿素能够与芳基卤代物在催化剂的存在下生成对应的脲类化合物。以 $Pd_2dba_3$ 为催化剂，Xantphos 为配体，$Cs_2CO_3$ 为碱，二氧六环为溶剂，100℃下能够将芳基卤代物转化为脲类化合物。当仅有 Xantphos 作为配体时，能够显著促进该反应（图 7.33）。芳基卤代物中对位有吸电子基团对该反应有利，若吸电子基团位于邻位，则无法得到脲类化合物。该催化体系也能够催化单取代脲与卤代芳烃反应，在同样的条件下不对称脲的收率最高能够达到 91%[508, 509]。




| 配体 | P(o-tol)3 | BINAP | DPPF | DPE-Phos | Xantphos |
|---|---|---|---|---|---|
| 反应时间/h | 18 | 18 | 18 | 18 | 4 |
| 转化率/% | 0 | 50 | 58 | 48 | 100 |
| 产率/% | 0 | 17 | 22 | 17 | 89 |

图 7.33　配体对反应的影响

随后研究人员又继续发展了非贵金属基的催化体系，主要为铜基催化体系，如 CuI[510]、$Cu_2O$[511]、Cu 纳米颗粒[512]，将单取代脲与卤代芳烃、苯基硼酸等在

Cu 催化的作用下，生成对应的不对称脲类化合物（图 7.34）。

$$\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-X} + \text{PhNHCONH}_2 \xrightarrow{\text{Cu 催化剂}} \text{PhNHCONH-C}_6\text{H}_4\text{-R}$$

X = Cl, Br, I, $B(OH)_2$

图 7.34　Cu 催化卤代芳烃合成不对称脲类化合物

8. 酯交换法

酯交换法实质上是以碳酸二酯代替有毒的光气，通过与胺类化合物发生反应而生成相应的脲或者氨基甲酸酯。常见的碳酸二酯类化合物有碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二苯酯及二碳酸二叔丁酯等。其中碳酸二甲酯是使用最多的一种，其合成方法多种多样，目前已报道的非光气路线有：甲醇氧化羰基化法、亚硝酸酯羰基化法、尿素醇解法、酯交换法、醇和二氧化碳直接合成法等。

采用酯交换法合成脲类化合物过程中，首先胺与碳酸二甲酯类化合物反应生成氨基甲酸酯，氨基甲酸酯再进一步与另一分子胺反应进而生成脲类化合物（图 7.35）。

$$R^1\text{—}NH_2 + \text{MeOC(O)OMe} \xrightarrow{\text{催化剂}} R^1\text{NHC(O)OMe} \xrightarrow[R^2\text{—}NH_2]{\text{催化剂}} R^1\text{NHC(O)NH}R^2$$

图 7.35　酯交换法合成不对称脲

$CoAlPO_4$ 作为催化剂，能够催化苯胺与碳酸二甲酯合成二苯基脲类化合物。不同 Co 的前体所制备的催化剂在该反应中活性是有很大差异的，其活性顺序为：$CoAlPO_4\text{-}CO_3^{2-}$ ＞ $CoAlPO_4\text{-}NO_3^-$ ＞$CoAlPO_4\text{-}OAc^-$＞ $CoAlPO_4\text{-}SO_4^{2-}$ ＞$CoAlPO_4\text{-}PO_4^{3-}$，说明催化剂本身的酸性对该反应影响较大。其中$CoAlPO_4\text{-}CO_3^{2-}$ 活性最高，优化条件后，苯胺与碳酸二甲酯的比例为 1∶2 时，苯胺转化率 97%，二苯脲得率 97%，选择性达到 100%[514]。

利用离子液体修饰 TBD 后，并将修饰后的 TBD 负载在磁性纳米颗粒（$Fe_3O_4$）上（图 7.36），以 Im-TBD@MNPs 作为催化剂，将芳香胺及碳酸二甲酯在无溶剂条件下 80℃反应 8h 后，最高可得到 84%的脲类化合物，但是对于含有卤素、硝基的芳香胺是没有活性的，该催化剂能够通过磁分离实现分离[515]。低共熔溶剂($[ChCl][ZnCl_2]_2$)作为反应介质及催化剂，在温和条件下也能够将芳香胺、脂肪胺以及二级胺转化成对应的脲类化合物，产率最高可达到 92%[516]。

图 7.36　Im-TBD@MNPs 催化剂制备流程

9. 甲醇为羰基源法

随着 $C_1$ 化学的发展，由甲醇为原料的羰基合成成为极具吸引力的优势领域。众多贵金属催化剂在催化甲醇和有机胺的偶联反应中，仅仅能够得到酰胺类化合物。但是以钳形钌配合物作为催化剂，甲醇和有机胺可以直接转化为脲，最高能够得到 93%的对称脲产物[517]。在该反应体系中，不需要额外的添加剂，氢气是唯一的副产物，反应原子经济性高。利用该催化剂体系，通过一锅两步法可以合成不对称脲，具体操作步骤为：胺 2mmol，甲醇 2mmol，催化剂 0.5mol%，以甲苯作为溶剂，140℃下反应 24h。该反应可能的反应机理是：甲醇首先在钳形钌配合物催化剂的作用下，脱氢形成甲醛；甲醛与胺进一步转化为甲酰胺；反应可能经历了缩醛胺中间体，缩醛胺进一步脱氢后，最终生成对应的脲类化合物（图 7.37）。钳形铁配合物作为首例非贵金属催化剂应用于该反应中，也表现出非常高的催化活性[518]。

10. 甲酰胺与有机胺反应

在惰性气氛下，以 $Ru(PPh_3)_3Cl_2$ 为催化剂，芳基甲酰胺与芳香胺在均三甲苯中回流 12h 后能够得到脲类化合物，最高产率可达到 92%（图 7.38）。该反应可能的机理是芳基甲酰胺首先与催化剂钌反应生成甲酰胺与钌的配合物，该配合物在室温下也能够得到，并能够得到其晶体结构；此时芳基甲酰胺中的氢被活化，紧接着 **3** 中 $\beta$-氮原子上的氢消除得到芳基异氰酸酯与钌的配合物，有机胺亲核进攻得到对称脲并释放出氢气。在该体系中，仅仅对芳基甲酰胺具有比较好的效果，脂肪基酰胺作为反应物时产率不佳；在合成对称脲时，不对称脲的收率不高，且存在三种脲类化合物（两种对称脲，一种不对称脲）。若反应底物为二级甲酰胺时，由于其无法发生氢的消除反应，得不到异氰酸酯与钌的配合物中间体，因此也就得不到相应的脲类化合物。该催化体系仅仅能够实现以芳基甲酰胺为底物合成一些对称脲产物，脂肪甲酰胺或二级甲酰胺均不能够很好地转化，因此应用范围比较局限[519, 520]。

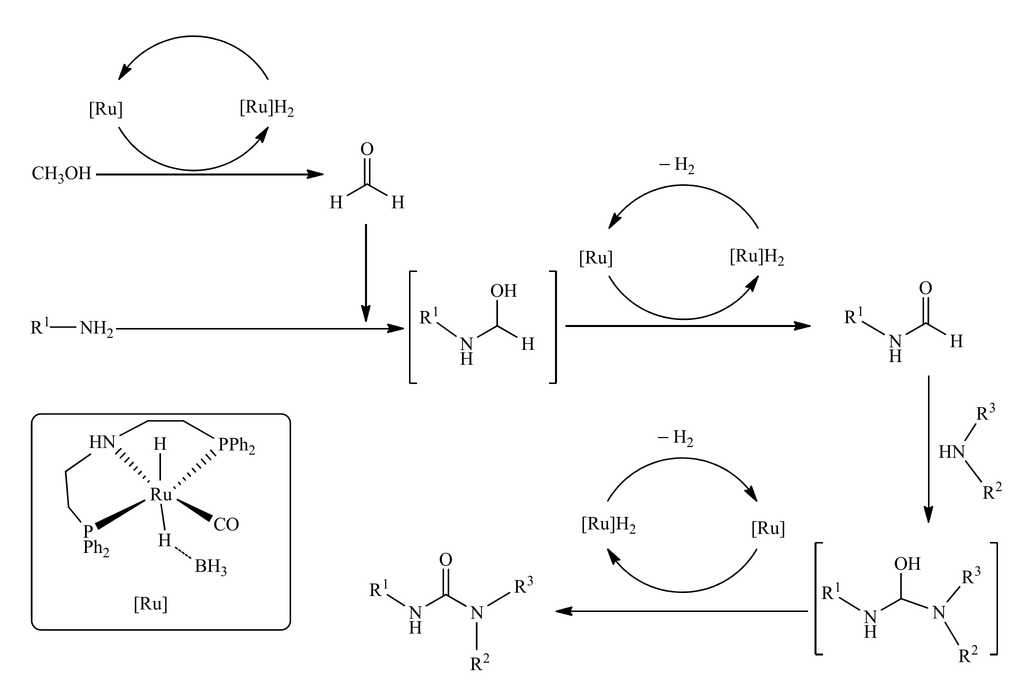



图 7.37　甲醇和有机胺在钳形钌配合物催化剂作用下直接转化为脲类化合物

$R^1$-$C_6H_4$-NHCHO + $R^1$-$C_6H_4$-$NH_2$ $\xrightarrow[\text{回流}]{Ru(PPh_3)_3Cl_2}$ $R^1$-$C_6H_4$-NHC(O)NH-$C_6H_4$-$R^1$ + $H_2$

Ru **1**　ArNHCHO **2**　ArNHC(O)[Ru]H **3**　ArNCO[Ru]($H_2$) **4**　$ArNH_2$ **5**　ArNHCONHAr **6** + $H_2$

图 7.38　甲酰胺与有机胺的反应制备脲类化合物及机理

DMF 中加入 $SOCl_2$ 回流后，形成亲电子的维尔斯迈尔（Vilsmeier）型中间体，$SOCl_2$ 加成后，脱除 HCl；随后胺再次进攻形成磺酰氯中间体，最终经过水解和

氧化后形成相应的不对称脲（图 7.39）。该过程是一个非常不环保的过程，在反应过程中会释放有害环境的二氧化硫气体以及具有腐蚀性的盐酸，因此使用该方法制备脲类化合物并不理想[521]。

图 7.39　从硝基化合物出发合成脲类化合物

以 TBHP 作为氧化剂（1.5eq.），Cu 盐作为催化剂（5mol%），在室温下甲酰胺与胺反应 1h，经过 C-H/N-H 偶联能够生成对应的不对称脲。卤素对该反应有一定的影响，$CuBr_2$ 是活性最佳的催化剂（图 7.40）。以 $Cu(OTf)_2$ 为催化剂时，可实现芳香胺类底物的转化，产率在 30%左右[552]。

图 7.40　甲酰胺氧化偶联合成脲类化合物

11. 还原羰基化法

以 CO 为羰基化试剂，与硝基化合物之间进行的还原羰基化反应生成各种含氮化合物，如异氰酸酯、脲、氨基甲酸酯、*N*-杂环化合物等，是有机催化领域中一类重要的反应。该方法由于步骤少、选择性高而得到人们的关注，是合成脲（对

称脲、不对称脲）以及氨基甲酸酯等化合物的一条环境友好新途径。以硝基苯的还原羰基化为例，当反应溶剂为非亲核试剂时，会生成苯基异氰酸酯；当亲核试剂为胺类化合物时，会生成脲类化合物，其中若是苯胺，则生成对称脲，若是其他胺类化合物，则生成不对称脲类化合物。该方法适合合成一系列的不对称脲类化合物。硝基化合物在还原羰基化中，亲核试剂为胺类化合物时生成脲类化合物。迄今为止，硫、硒等非金属催化剂以及第Ⅷ族过渡金属，如钯、钌、铑、铂、钴和镍等金属的配合物均被报道作为该反应的催化剂（图 7.41）。

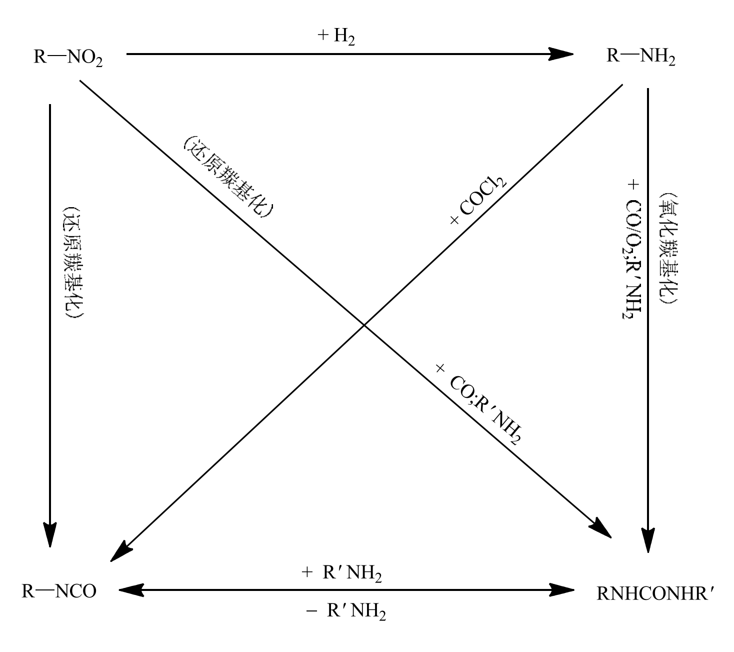



图 7.41　从硝基化合物出发合成脲类化合物

1）非金属催化还原羰基化法

Se 在催化硝基化合物的还原羰基化制备脲类化合物中表现出了不错的催化活性（图 7.42）。Se 作为催化剂，碱（KOH 或 NaOAc）作为助催化剂，实现硝基苯还原羰基化制备对称脲类化合物，能够得到 91%的 *N*, *N*′-二苯基脲[523]。离子液体作为反应溶剂时，能够得到 96%的目标产物，在无溶剂条件下，收率也能够达到 92%[524]。以 Se 或者 $SeO_2$ 作为催化剂，以硝基苯、硝基吡啶与胺基吡啶、胺基嘧啶以及各类一级胺和二级胺作为反应底物，合成了一系列不对称脲类化合物，如 *N*-哌啶-*N*-苯基脲。含有吡啶基、嘧啶基等具有生物活性的脲类化合物，不对称脲的产率能够达到 80%以上。胺的亲核性越强越有利于脲类化合物的形成，产率越高。该催化体系是一种合成不对称脲类化合物的有效方法。Se 作为该反应体系

催化剂具有相转移催化作用。Se 在常温下为固体，且不溶于水及许多有机溶剂中。在反应前，它通常以固体形式存在于反应体系中，反应过程中形成 Se—C═O，溶于反应体系中并参与反应，反应结束后，Se 又重新析出。Se 催化剂的这一独特性质被称作“反应过程相转移催化作用”[525-529]。

图 7.42　Se 催化硝基化合物合成脲类化合物

与 Se 同族的非金属 S 在化学性质上与 Se 相似，也可催化活化 CO，使硝基化合物发生还原羰基化反应得到脲类化合物[530]。S 与离子液体([BMIM][$BF_4$])结合，三乙胺为助催化剂，CO 为羰基化试剂，硝基苯还原羰基化合成脲类化合物，*N*, *N*-二苯基脲的产率可达到 96%；合成不对称脲类化合物时，在该催化体系中，能够得到 70%的 *N*-苯基-*N*-哌啶脲。可能的反应机理为：胺与 S 反应生成硫醇盐，硫醇盐与 CO 反应生成羰基硫化物；硝基化合物、羰基硫化物、CO 反应生成氮宾中间体；氮宾与 CO 反应生成异氰酸酯；最后异氰酸酯与胺反应生成相应的脲类化合物（图 7.43）[531]。

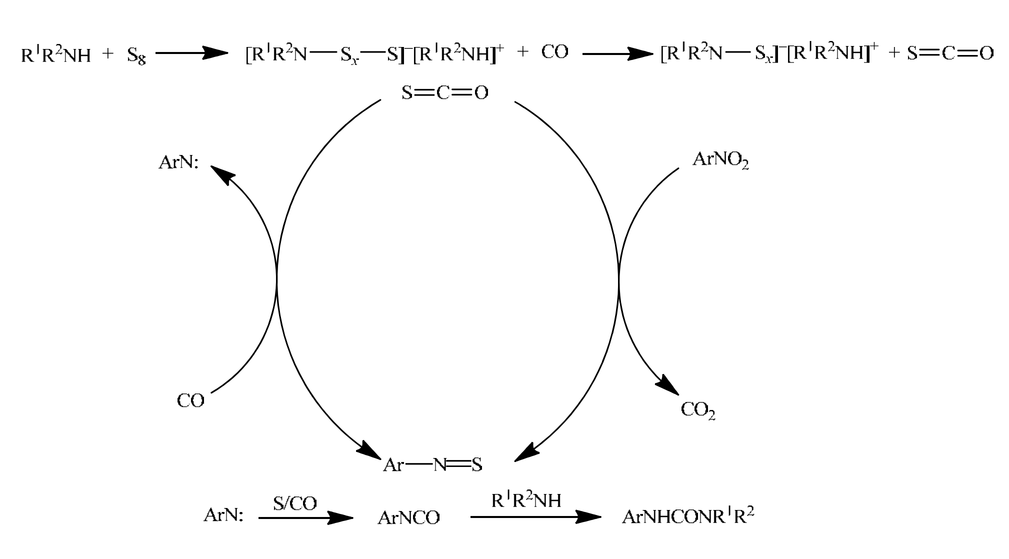



图 7.43　硫催化还原羰基化可能的反应机理

2）金属催化还原羰基化法

金属作为硝基化合物还原羰基化的催化剂已经发展了接近 60 年，目前已经发展了 Pd、Rh、Pt、Ru、Ni、Co、Fe 等作为主催化剂的催化体系；各种含氮配体、含膦配体、离子液体等能够促进反应，此外一些酸及金属卤化物等也能够促进反应，提高反应的效率；并有一些实例能够实现均相催化剂的多相化利用。

过去将 Pd 盐加上各种配体、助剂，能够实现硝基化合物还原羰基化制备脲类化合物，是一个较为常见的均相催化反应，虽然能够得到不错的结果，但是催化剂及配体的分离比较困难。将聚苯乙烯负载的 Pd 席夫碱配合物作为硝基化合物还原羰基化的催化剂，硝基苯、苄胺作为反应底物，$FeCl_3$ 作为助催化剂，能够得到 95%的脲类化合物。该催化剂非常容易分离，采用甲醇洗涤并在 60℃下干燥 4h 后即可重复利用，催化剂循环使用 5 次后，未见活性明显下降[532]。

将硅胶限域的离子液体与金属配合物，用于硝基苯的还原羰基化反应，研究表明 Rh-[DMIm][$BF_4$]/$SiO_2$ 表现出非常好的催化活性和选择性，活性远远高于硅胶限域的其他离子液体与金属配合物(Co-[DMIm][$BF_4$]/$SiO_2$-gel、Ru-[DMIm][$BF_4$]/$SiO_2$-gel、Pd-[DMIm][$BF_4$]/$SiO_2$-gel、Rh-[DMIm][$BF_4$]/$SiO_2$-gel)，TOF 能够达到 11548$h^{-1}$，选择性大于 98%；将催化剂回收后，再次使用 TOF 仍然能够达到 10800$h^{-1}$，选择性大于 98%。另外，该催化体系中不需要添加任何额外助剂[533]。

羰基钌化合物，如 $Ru_3(CO)_{12}$，是较早用于硝基化合物的还原羰基化制备脲类化合物的钌基催化剂，该催化体系同样存在反应后催化剂分离困难的问题。利用聚苯乙烯铆定钌配合物 Ru(PS-imd)$(CO)_2Cl_2$ 作为催化剂（图 7.44），$FeCl_3$ 为助催



图 7.44　Ru(PS-imd)$(CO)_2Cl_2$ 催化剂制备流程

化剂，在 DMF 溶剂中，分别用苯胺、丁胺、环己胺等胺类为亲核试剂，芳香硝基化合物为底物，脲类化合物的收率最高可达到 96%。催化剂经过循环使用 5 次后，未见反应活性明显下降。鉴于此，利用氯甲基聚苯乙烯固载钌配合物（Ru-Py-Merf），能够在更加温和的条件下实现该反应的高效转化，并且重复利用多次后，催化剂活性未见明显下降[534]。

Ni 或 Co 基配合物也能催化硝基化合物的还原羰基化，但是与贵金属相比，需要更加苛刻的条件。$NiX_2L$（X = Cl，Br，I；L = $PR_3$，R = Me，Et，Ph）作为催化剂，芳香硝基化合物作为底物，$NiI_2PPh_3$ 表现出非常好的催化活性和选择性，活性远远高于其他 Ni 配合物。使用 $Ni(CO)_2PPh_3$ 作为催化剂时，反应效果不佳，但是当加入一定量的 $I^-$后，活性立即提高，说明在该催化体系中，$I^-$是必不可少的[535]。Co 基席夫碱配合物在硝基苯的还原羰基化反应中也具有不错的催化效果，Co(Ⅱ)(salophen)(H)(OH)表现出最佳的催化活性，能够得到 61.9%的目标产物，脲的选择性为 88.4%[536]。

12. 氧化羰基化法

作为羰基合成领域的一类重要转化，胺氧化羰基化具有反应原料廉价易得、原子利用率高和环境友好（副产物为水）等特点，备受研究者青睐。与其他方法相比，该方法需要特殊的底物，其产物脲或者氨基甲酸酯是重要的农药及医药中间体，也可作为聚氨酯工程材料的合成原料异氰酸酯的前体。该体系的问题在于一氧化碳与氧气混合如果在爆炸极限内，遇着火源会发生爆炸；但是若在爆炸极限之外进行反应，就能够避免混合气可能发生爆炸的问题，就能够以 CO 替代光气合成有用的化合物。

迄今为止，面向胺氧化羰基化过程已经发展了包括非金属（主要为 S、Se、Te 化合物体系）和金属在内的多种催化体系，其中以金属催化剂为主。按催化活性中心的金属元素分类，催化剂中Ⅷ和ⅠB 族贵金属占多数，由廉价金属构成的多相催化体系仅有少数几例报道。氧化剂方面，氧气相比于铜盐、过硫酸盐更为绿色清洁。但以氧气为氧化剂时，催化剂的氧化再生受到传质或氧化还原电位的限制，需要第二组分（可与金属配位从而使还原态的金属更易失去电子被氧化的碘盐、具有更强氧化性的 Lewis 酸、调节体系酸性从而使金属更易被氧化的 Brønsted 酸甚至是载体）来促进催化剂组分的氧化再生。

1）非金属催化

S、Se、Te 等非金属可以作为羰基化合成脲的催化剂。在此类羰基化反应中，直接将 CO 转化为产物中的羰基，不必使用光气，具有原子经济性和环境友好性，是一种简单有效的合成脲类化合物的方法。20 世纪 60 年代，有报道将 $NH_3$、CO 和 S 混合，在特定的反应条件下，可以得到较高产率的尿素以及其他取代脲类化

合物。在该条件下，芳香胺的反应性是很差的，当加入一定量的叔胺作为催化剂时，在无溶剂的条件下能够得到较高产率的二芳基脲类化合物[537, 538]。但是在该反应中需要大量的 S。随后研究人员对该反应进行了更为详细的研究，认为该反应首先是 CO 与 S 反应生成 S═C═O；硫羰基与胺反应生成硫代氨基甲酸盐，最后硫代氨基甲酸盐经氧化剂氧化后形成相应的脲类化合物（图 7.45）[539]。在 S 催化的胺氧化羰基化反应中，亚硝酸钠作为氧化剂，能够将反应中生成的 $H_2S$ 氧化生成 S 后再次参与到反应中，实现催化剂的循环利用[540]。

$$CO + S \longrightarrow COS$$

$$2\,RNH_2 + COS \longrightarrow R{-}NH_3^+\ \ {}^-S{-}C({=}O){-}NH{-}R$$

$$R{-}NH_3^+\ \ {}^-S{-}C({=}O){-}NH{-}R \xrightarrow{O_2} R{-}NH{-}C({=}O){-}NH{-}R$$

图 7.45　硫催化羰基化合成脲类化合物

Se 与 S 的化学性质非常接近，因此具有与 S 相似的催化性能。日本的研究人员首次报道 Se 作为催化剂能够催化胺的氧化羰基化制备脲类化合物。Se 作为催化剂进行胺的氧化羰基化反应条件较为温和（常温常压即可），因此，Se 催化胺的氧化羰基化反应是在非金属催化剂中报道最多的[541, 542]。与 S 催化该反应的机理一样，在 Se 催化下，由胺和 CO 在常温常压下反应得到硒代氨基甲酸铵，并通过 $^{13}C$ NMR、$^{77}Se$ NMR 进行结构确定[543]，然后经氧化剂氧化氨解就得到相应的脲类产物。进一步研究认为，此类反应的活性物种为硒羰基（Se═C═O），因其分子结构中含有一个微弱的 4Pπ-2Pπ 相互作用的 Se═C 双键，使得亲核试剂（胺）对羰基硒碳原子的进攻更容易。这也被视为活化 CO 而直接羰基化的最有效方法之一，并由此发展了一系列 Se 催化羰基化的反应体系（图 7.46）。

$$2\,RNH_2 + Se + CO \longrightarrow (RNH_3)^+(RHN{-}C({=}O){-}Se)^-$$

$$(RNH_3)^+(RHN{-}C({=}O){-}Se)^- + 1/2\,O_2 \longrightarrow (RNH)_2CO + H_2O + Se$$

图 7.46　硒催化胺与 CO 反应合成脲类化合物

Se、$SeO_2$、硒酸盐、有机硒化合物以及含硒离子液体作为胺氧化羰基化的催化剂时，能够将一级胺、芳香胺、二级胺转化为对应的脲类化合物。值得一提的是，当存在一级胺、二级胺时，Se 催化剂能够高效地合成出不对称脲类化合物，从而

得到一系列具有生物活性的脲类衍生物[544-546]。虽然此前提及 Se 兼具多相催化与均相催化的优点，催化剂在反应后能够分离，但是大部分情况下产物也是固体，而且硒羰基在有机化合物中是能够溶解的，想实现催化剂的完全分离并不容易；此外在反应后会生成一些具有恶臭的硒物种，该物种有可能是对人体有害的。对于硒基催化剂来说，这两个固有问题限制了其进一步的应用。

Te 与其同一主族的 S、Se 一样，具有催化胺与 CO 生成脲的活性，但是大部分产物是甲酰胺。在不加任何氧化剂时，生成的 $H_2Te$ 不稳定，容易分解成 Te 和 $H_2$，使得该反应能够发生，最后生成脲和氢气。在反应体系中，加入一定量的硝基苯后，脲的选择性大大提高，硝基苯在这里起到类似氧化剂的作用，最终生成苯胺。此后，少见 Te 作为该反应的催化剂报道[547, 548]。

2）金属催化

胺与 CO 发生氧化羰基化反应合成脲所用的过渡金属催化剂主要是第Ⅷ族过渡金属（如 Pd、Rh、Ru、Co、Ni）以及第ⅠB 族过渡金属（如 Cu、Ag、Au）等金属的配合物。其中 Pd、Ru 和 Rh 等为金属中心原子的催化剂体系，催化活性较高，而 Co 和 Ni 组成的催化剂体系的催化活性较低。

Pd 是胺氧化羰基化反应中最为常见的催化剂之一，可催化胺类化合物羰基化生成脲类化合物或者草酰胺类化合物。无论是 Pd 的配合物还是负载型 Pd 催化剂，一般都需要卤素离子（尤其是碘）作为助剂，才能够有效地提高该反应的催化活性。在无卤素助剂的情况下，一般不能够有效催化芳香胺类化合物的转化，仅仅能够转化脂肪胺类化合物。有研究发现 $PdI_2$ 具有较高的催化活性，这是因为在反应的还原消除过程中 $PdI_2$ 生成了 Pd(0)和 HI，HI 被 $O_2$ 氧化生成 $I_2$，$I_2$ 可将 Pd(0)氧化从而使催化剂 $PdI_2$ 再生，促进反应的进行（图 7.47）[549, 550]。在 $PdI_2$/KI-[BMIM][$BF_4$]反应体系中，催化剂能够循环使用多次，活性并无明显下降[551]。最近有研究表明，ppm 级别的 Fe 能够显著提高 Pd-I 催化体系的催化活性[552]。

$$2\,RNH_2 + CO + 1/2\,O_2 \xrightarrow[-\,H_2O]{\text{Pd 催化剂}} RHNC(O)NHR + H_2O$$

$$RNH_2 + R'NH_2 + CO + 1/2\,O_2 \xrightarrow[-\,H_2O]{\text{Pd 催化剂}} RHNC(O)NHR' + H_2O$$

机理

$$PdI_2 + RNH_2 + CO \xrightarrow{-\,HI} IPdC(O)NHR \xrightarrow[-\,[Pd(0)+HI]]{RNH_2} RHNC(O)NHR$$

$$2\,HI + 1/2\,O_2 \longrightarrow I_2 + H_2O$$

$$Pd(0) + I_2 \longrightarrow PdI_2$$

图 7.47　$PdI_2$/KI 催化胺氧化羰基化

在均相反应体系中，*N*-杂环卡宾（NHC）是一类在过渡金属催化的偶联反应中广泛采用的配体，具有对高温、水和空气稳定的优点。在 *N*-杂环卡宾钯配合物作为催化剂的氧化羰基化反应体系中，催化剂用量少，活性高；Pd 卡宾化合物在该反应中也表现出优异的催化活性。将咪唑碘盐与乙酸钯合成 $Pd(NHC)_2$，双核 Pd 卡宾在室温下能够与苯胺反应生成 NHC-Pd-苯胺的配合物，同样，也合成了含有三苯基膦、吡啶配体的卡宾配合物（图 7.48）。将这些催化剂应用于苯胺氧化羰基化中，结果发现 $Pd(I_2\text{-}NHC)_2$ 与 NHC-Pd-苯胺的活性接近，说明 NHC-Pd-苯胺是活性中间体。配体离去能力的差异使得不同配体的活性有明显差异，活性顺序为：$Pd(I_2\text{-}NHC)_2$≈NHC-Pd-苯胺＞NHC-Pd-$PPh_3$＞NHC-Pd-吡啶＞$Pd(I\text{-}NHC)_2$[553, 554]。



图 7.48　Pd 卡宾催化胺类氧化羰基化

使用负载型催化剂的优势在于反应结束后产物易于分离，并且提高了催化剂的使用率。$Pd/ZrO\text{-}SO_4^{2-}$ 催化胺类化合物氧化羰基化合成脲类化合物，脂肪胺在该反应体系中比芳香胺更容易发生反应，反应活性更高[555]。超低负载量的 $Pd/TiO_2$ 催化剂在不需要任何有机配体，无溶剂的条件下，苯胺及苄胺的转化频率分别达到了 $126000h^{-1}$ 和 $250000h^{-1}$，催化剂经过 10 次以上的循环使用，活性依然能够保持[556]。

采用电化学的方法，能够避免在反应过程中使用 $O_2$ 作为氧化剂，从而避免了 $CO/O_2$ 爆炸极限的问题。通过电化学辅助手段，以 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ 为催化剂，在 1atm CO 压力，温和条件下即可使胺类底物发生羰基化反应生成相应的脲类化合物（图 7.49）[557, 558]。另一例电化学辅助钯催化的胺类化合物羰基化合成脲类化合物的体系采用 $Pd(OAc)_2$ 为催化剂，溶剂为乙腈，反应电解质为 $^{n}Bu_4NBF_4$，乙酸钠为促进剂，在 1atm CO 压力、50℃的条件下，以较高产率得到了脲类化合物。与催化剂为 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ 的体系相比，该体系具有较好的底物适用范围，但对于芳香胺的羰基化效果同样不好[559]。

$$2\,RNH_2 + CO \xrightarrow[\substack{Bu_4NClO_4,\ 30℃,1atm \\ 0.9V\ (vs.\ SCE)}]{Pd(PPh_3)_2Cl_2,\ Cu(OAc)_2} RHN\text{–}C(=O)\text{–}NHR$$

图 7.49　电化学辅助 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ 催化羰基化合成脲类化合物

Rh 基催化剂在羰基合成反应中是一个活性非常高的催化剂，其中在胺氧化羰基化中有很不错的催化活性。在 Rh/C-$SnI_2$-CoCl 催化体系中，低温有利于脲类化合物的生成，升高温度后，氨基甲酸酯的收率提高；不同反应溶剂对该反应也具有较大影响，在极性溶剂中有利于脲类化合物的生成，如乙腈和 DMF（图 7.50）[560]。

$$PhNH_2 \xrightarrow[\substack{CO\ (4.48MPa) \\ O_2\ (0.32MPa)}]{\substack{Rh/C,\ LiI \\ 170℃,\ DMF}} PhNH\text{–}C(=O)\text{–}NHPh$$

图 7.50　LiI 促进 Rh/C 催化苯胺氧化羰基化合成二苯基脲

将 $Rh^{3+}$的二胺配合物负载到磷酸氢钛上制得 $\gamma$-TiPRh$_x$ 催化剂，并用于催化胺的氧化羰基化反应，$PhNH_3^+I^-$为助剂，苯胺的转化率能够接近 100%，催化剂能够经过多次循环使用后，活性依然与新鲜催化剂活性相差不大[561]。在硅胶负载 Rh 离子液体催化体系（Rh-[DMIm][$BF_4$]/$SiO_2$-gel）中，芳香胺转化率能够达到95%，脲的选择性能够达到 98%[562]。

羰基钌配合物 $NBu_4[Ru(CO)_3I_3]$在苯胺经氧化羰基化合成二苯基脲中是一个活性很高的催化剂，在 100℃，0.1MPa $CO/O_2$（2∶1）的反应条件下，二苯基脲的选择性大于 99%[563]。反应机理研究表明，$[Ru(CO)_3I_3]^-$首先离去一个 CO 得到中间体(**2**)，中间体(**2**)与苯胺配位形成羰基钌-苯胺物种(**3**)，随后经过 CO 的迁移插入可得到羰基钌-酰基物种(**5**)，**5** 通过另一分子胺的亲核进攻可得到脲类化合物，钌氢中间体(**6**)则继续与苯胺生成钌胺配合物(**7**)，之后经过氧气的氧化重新得到羰基钌-苯胺物种(**3**)而继续参与反应，实现催化剂的循环（图 7.51）。

相比于 Pd、Rh、Ru 等贵金属，Au 作为羰基合成的催化活性中心的研究相对较少，但却取得了非常引人注目的成果。聚合物负载的纳米金催化剂，在 5MPa $CO/O_2$（4∶1）混合气体中，175℃下反应 1～3h 后，苯胺的 TOF 能够达到 $1475h^{-1}$，二苯基脲的选择性为 99%，催化剂循环使用 12 次以上，均能够保持其活性[564]。金粉（1000nm）用于催化胺的氧化羰基化反应，以乙腈作溶剂，在 0.1MPa $CO/O_2$

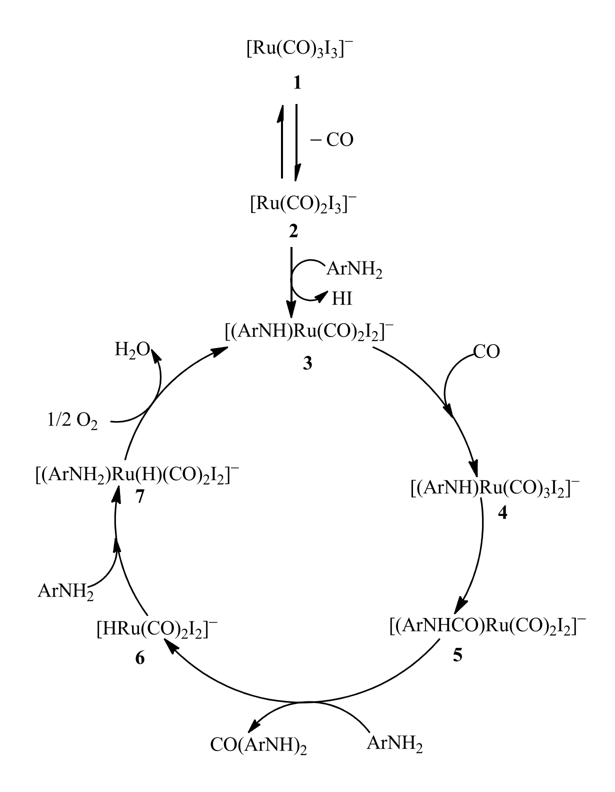



图 7.51　钌配合物 $NBu_4[Ru(CO)_3I_3]$催化苯胺氧化羰基化的机理

混合气体中，45℃下反应可生成中等产率的脲类化合物，其中脂肪胺作为反应底物，相应脲产物的产率最高，但是该反应体系对苯胺的催化效果不佳[565]。Au-Pd/MOF 双金属催化剂在温和条件（90℃，0.6MPa CO，0.2MPa $O_2$）下，催化伯胺的氧化羰基化反应制备脲类化合物时表现出超高的协同催化作用。Au-Pd/MOF 催化剂的活性是 Au/MOF 的 95 倍，是 Pd/MOF 的 16 倍。但是该催化剂的底物适用范围较窄，芳香胺和仲胺不能够反应[566]。

近年来，随着团簇化学的兴起，越来越多具有优异催化活性的团簇被报道。金团簇在多种催化体系中表现出较好的活性，也有研究将金团簇用于胺类化合物氧化羰基化反应。图 7.52 中所示的卡宾支撑的 Au(I)/Au(0)混合价态的 $Au_3$ 团簇能够活化伯胺及 CO，并且在氧化羰基化反应中表现出很高的活性。研究认为该反应模拟了多相催化剂的过程，$Au_3$ 团簇实现了均多相的融合。最近，又有研究报道了多核 $Au^{I}$团簇($Au_4^{I}$、$Au_8^{I}$)及双金属 $Au^{I}Ag^{I}$团簇($Au_4^{I}Ag^{I}$)，其中，线型的 $Au_4^{I}$团簇能够在温和条件下实现伯胺和 CO 的活化，将胺类化合物转化为脲，而双金属 $Au_4^{I}Ag^{I}$团簇的催化活性超过了 $Au_4^{I}$团簇以及用团簇制备的纳米粒子的活性[567, 568]。

图 7.52　金团簇催化胺类化合物氧化羰基化反应

非贵金属催化的胺类化合物制备脲类化合物的研究并不多，21 世纪初，随着非贵金属催化的兴起，铜催化的羰基合成反应逐渐引起关注。铜卡宾配合物(NHC)Cu(Ⅰ)-X（IPrCuX，X = Cl，Br，I）催化伯胺及醇胺均能够转化为对应的羰基化产物。将铜卡宾用于胺的氧化羰基化合成脲类化合物，在以丁胺为探针底物的反应中发现，金属卡宾上的配位离子对催化剂活性有显著的影响。含碘离子的 IPrCuI（图 7.53）具有最高的催化活性，原料转化率和产物选择性分别达到 100%和 99%，而 IPrCuBr 只有 9%的转化率，IPrCuCl 几乎没有活性。与钯催化该类反应相似，碘在反应中起了非常重要的作用，而且该催化体系无须额外加入碘助剂就可以保证良好的催化活性。CuI 也能催化该反应，但结果明显劣于铜卡宾。CuI/IPr·HCI 组成的催化体系的反应结果与 CuI 相似，说明在反应过程中不能原位形成铜卡宾。铜卡宾催化体系的不足之处在于反应需要在爆炸极限范围以内操作，在爆炸极限范围以外操作时，反应的活性迅速下降，而且底物适用范围不宽[569]。以水作为溶剂，$CuCl_2$ 也可以催化伯胺、仲胺及醇胺生成对应的脲、氨基甲酸酯、噁唑烷酮，但是催化剂用量大，而且反应在爆炸极限之内[570]。

图 7.53　IPrCuI 催化剂的合成过程

钴配合物也可用于催化胺的氧化羰基化反应，其中钴席夫碱[Co(salen)]配合物的研究较为常见。在如下反应中 Co(salen)为催化剂，实现了一级胺、二级胺、醇胺以及芳香胺等胺类化合物转化合成环状或对称的脲类化合物。该反应以甲苯为溶剂，在 1.2MPa $CO/O_2$（5∶1）混合气气氛、温度为 100℃的条件下，得到了较高收率的脲类化合物。另外，有机含氮化合物作为有机碱能够促进该反应，提高 Co(salen)催化剂的催化活性[571, 572]。不同配体对 Co(salen)类化合物的催化活性有显著影响，$Co(salophen)(OH)_2$ 是活性最佳的一个催化剂，在反应中添加吡啶类化合物作为助剂，能够提高该催化剂的活性和产物的选择性，2-甲基吡啶和 3-甲基吡啶对反应有较好的促进作用（图 7.54）[573]。

$PhNH_2$ —[$Co(salophen)(OH)_2$, 3-甲基吡啶; 150℃, 甲苯; CO (3.0MPa), $O_2$(1.0MPa)]→ PhNH–C(=O)–NHPh + $H_2O$

$Co(salophen)(OH)_2$

图 7.54　$Co(salophen)(OH)_2$ 催化苯胺氧化羰基化合成脲类化合物

钨基催化剂用于胺氧化羰基化反应的研究不多，主要是 McElwee-White 等发展的 $W(CO)_6/I_2$/碱催化体系（图 7.55）。以 $W(CO)_6$ 为催化剂，$I_2$ 为氧化剂，$K_2CO_3$ 为碱，在 CO 压力为 8MPa，90℃下催化胺类的氧化羰基化反应，一级胺、二级胺、醇胺以及脂肪二胺均可生成相应的脲类化合物，苯胺可能由于其较弱的亲核性，所以无产物生成[574-576]。将 $K_2CO_3$ 换成 4-二甲氨基吡啶（DMAP），以 $W(CO)_6/I_2$/DMAP 为催化体系能够实现芳香胺的转化[577]，该催化体系的底物适用性较好。

$RNH_2$ —[$W(CO)_6$, $I_2$, 碱; CO (8 MPa)]→ RNH–C(=O)–NHR

图 7.55　$W(CO)_6/I_2$/碱催化体系作用下胺类化合物的氧化羰基化反应

### 13. 二氧化碳为羰基源法

$CO_2$ 既是最主要的温室气体，也是地球上分布最广、储量最丰富的 $C_1$ 资源，$CO_2$ 的有效利用是目前研究的一个重点。采用 $CO_2$ 取代光气等剧毒物质作为羰基源构建 C—N 键，制备含氮有机化合物便是有效利用 $CO_2$ 的途径之一。以 $CO_2$ 作

为羰基源，与氨气合成尿素是工业上利用 $CO_2$ 最为有价值的途径之一。但是对于有机胺来说，直接与 $CO_2$ 反应得到取代脲类化合物并不容易。目前，以 $CO_2$ 为羰基源合成脲类化合物主要有三种途径：①$CO_2$ 直接与胺反应生成脲类化合物；②将 $CO_2$ 转化为碳酸二甲（乙）酯，并作为 $CO_2$ 替代物与氨进行氨解反应合成脲类化合物，该部分内容在前面已进行综述；③将 $CO_2$ 转化为环状碳酸酯，并作为 $CO_2$ 替代物与胺进行氨解反应合成脲类化合物（图 7.56）[578]。

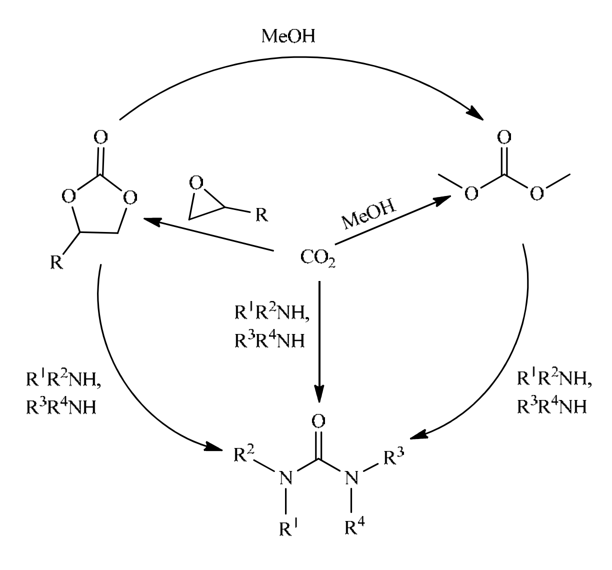



图 7.56　以 $CO_2$ 为原料合成脲类化合物的三种途径

众所周知，即使是在室温下，$CO_2$ 也能够直接与胺生成氨基甲酸盐，但是从氨基甲酸盐生成脲类化合物却需要接近 200℃的温度以及超过 10MPa 的 $CO_2$ 压力，这是因为氨基甲酸盐形成异氰酸酯中间体需要苛刻的条件。因此在该过程中，往往需要使用化学脱水剂以及催化剂来降低反应的条件，提高反应效率，但是有部分催化剂无须脱水剂也能够顺利地发生反应。

以 $CO_2$ 为羰基源，直接与有机胺反应合成脲类化合物，是这三种途径中原子经济性最高的，也是合成化学所倡导的绿色合成途径。$Ph_3SbO/P_4S_{10}$ 能够催化该反应在温和条件（80℃，4.9MPa）下发生，但是对于芳香胺的效果并不好[579]。以离子液体[BMIM]Cl 作为溶剂，CsOH 作为催化剂，也能够实现该反应的转化，并且借助离子液体能够实现较好的分离，催化剂能够循环使用且活性能够得以保持[580]。其他均相催化剂，如 $TBA_2[WO_4]$[581]、$Cs_2CO_3$[582]、离子液体[583]等催化剂也能够有效地催化该反应的进行。Mg-Al 水滑石[584]、$CeO_2$[585]及负载纳米金[586]等多相催化剂也在该反应中表现出非常好的活性及重复利用性能。

碱性催化剂可以有效催化环状碳酸酯与有机胺的反应，得到二取代脲类化合物。通过系统研究碱性金属氧化物催化环状碳酸酯氨解制备脲类化合物的反应发现，碱性最强的 CaO 催化活性较好，最高能够得到 80%的收率[587]。反应过程首先是胺分子亲核进攻环状碳酸酯并使其开环生成氨基甲酸酯，开环产物羰基被碱性催化剂活化，并与另一分子胺发生氨解反应得到目标产物，并副产乙二醇（图 7.57）。碳酸铯[588]、固载化的酶[589]、TBD、硫脲[590]等也能够催化该反应的发生。该反应体系仅适用于脂肪族伯胺合成对称脲产物，不对称脲产物能够获得，但是产率均不佳；与仲胺反应生成氨基甲酸酯，不能进一步反应得到脲类化合物，芳香胺类底物在该催化体系下不发生反应。

图 7.57　碱催化环状碳酸酯与有机胺反应

以直链碳酸酯，如碳酸二甲（乙）酯，作为 $CO_2$ 替代物与胺进行氨解反应合成脲类化合物的过程与碳酸二酯法合成脲的方法基本一致，该策略仅仅是强调碳酸二甲酯类化合物是通过醇与 $CO_2$ 反应制备而得。

### 7.2.2　氨基甲酸酯的合成

氨基甲酸酯是一类重要的有机精细化学品，用途广泛，在农药方面可用作杀虫剂（如速灭威、甲萘威）、除草剂（如灭草灵、氯苯胺灵）及杀菌剂（如霜霉威、乙霉威）；在制药工业中可用作药物中间体（如氨基甲酸三氯乙酯、毒扁豆碱等）。其中，二氨基甲酸酯还是非光气法制备二异氰酸酯的关键基础原料。由于氨基甲酸酯类化合物用途广泛，故其合成方法也备受关注[591]。脲与氨基甲酸酯在特定反应条件下能够相互转化，因此其合成方法与合成脲类化合物基本上是一致的。

1. 光气法

光气法作为氨基甲酸酯传统的合成方法，是以剧毒的光气为起始原料与醇发生反应，生成碳酸二酯，碳酸二酯再与胺发生反应生成氨基甲酸酯；或者光气与胺反应生成异氰酸酯，异氰酸酯再与醇反应生成氨基甲酸酯（图 7.58）。该方法除了以剧毒的光气作为原料外，在反应过程中还会产生大量的具有腐蚀性的氯化氢气体，对环境造成污染，对生产设备造成损坏[592]。因此，光气法合成氨基甲酸酯不符合可持续发展的原则，绿色清洁的非光气法的研究已成为世界各国化学家关注的热点。

图 7.58　光气法合成氨基甲酸酯

2. 异氰酸酯法

醇类化合物或酚类化合物在惰性溶剂中与异氰酸酯在室温下就可以发生反应，生成较高产率的氨基甲酸酯类化合物（图 7.59）[593]。适用于该反应的溶剂有乙醚、四氢呋喃、乙二醇二甲醚、二氧六环、丙酮、二氯甲烷、氯仿等。在有些情况下，反应不需要溶剂的参与，可以直接将异氰酸酯滴入过量的醇类化合物或酚类化合物中。有机碱，如吡啶和三乙胺等，可以作为该反应的催化剂。

图 7.59　异氰酸酯法合成氨基甲酸酯

与合成脲的方法一致，也可经过叠氮化物法[481, 484]、霍夫曼重排法[594, 595]、洛森重排法[596, 597]等方法，原位生成异氰酸酯；异氰酸酯再与醇反应，就能够生成对应的氨基甲酸酯类化合物。其反应过程及反应机理与合成脲的方法一致，仅仅是将亲核试剂换为醇就能够得到氨基甲酸酯类化合物。但由于这些方法需要特定的底物，因此适用范围并不广。

3. 氯甲酸酯法

氯甲酸酯与苯胺在温和条件下发生反应可以生成氨基甲酸酯。例如，灭草灵就是用3, 4-二氯苯胺作为反应底物，与氯甲酸甲酯发生反应而直接制得的（图 7.60）[598]。这种方法虽然避免了剧毒光气的使用，但是氯甲酸甲酯本身就是由光气与醇发生反应而制得，因此也不符合绿色化学和原子经济性的理念，而且反应过程的副产物同样是具有腐蚀性的氯化氢，对环境和生产设备造成危害。

图 7.60　氯甲酸甲酯与 3, 4-二氯苯胺反应生成氨基甲酸酯

4. 脲类化合物醇解法

20 世纪末，尿素醇解法合成氨基甲酸酯的工艺备受科研工作者的瞩目，是可代替有毒光气法的具有创新性的最佳反应路线之一[599]。以尿素、醇、胺为反应原料，通过一步醇解反应可以得到氨基甲酸酯化合物，如尿素、甲醇、苯胺反应生成相应的氨基甲酸酯（图 7.61）。利用 $KNO_3$ 改性 HY 分子筛，制备了 K/HY 催化剂，尿素、甲醇、苯胺反应制备 *N*-苯基氨基甲酸酯，在最优反应条件下，苯胺转化率达到 93.1%，氨基甲酸酯的选择性达到 82%左右[600]。研究人员结合气相色谱、高效液相色谱及高效液相色谱-质谱联用技术的结果，提出了尿素醇解法合成 *N*-苯基氨基甲酸酯可能的反应路径，可分为五条：①尿素与甲醇反应生成氨基甲酸甲酯，氨基甲酸甲酯与另一分子甲醇反应生成碳酸二甲酯，碳酸二甲酯与苯胺反应生成目标产物 *N*-苯基氨基甲酸酯，后续将继续介绍从碳酸二甲酯出发制备氨基甲酸的研究进展；②生成氨基甲酸酯后，直接与苯胺进行胺交换，生成 *N*-苯基氨基甲酸酯；③尿素首先与苯胺反应生成 *N*-苯基脲，*N*-苯基脲与尿素反应生成 1-苯基缩二脲，1-苯基缩二脲与氨基甲酸酯或者甲醇进一步反应得到 *N*-苯基氨基甲酸酯；④*N*-苯基脲直接与

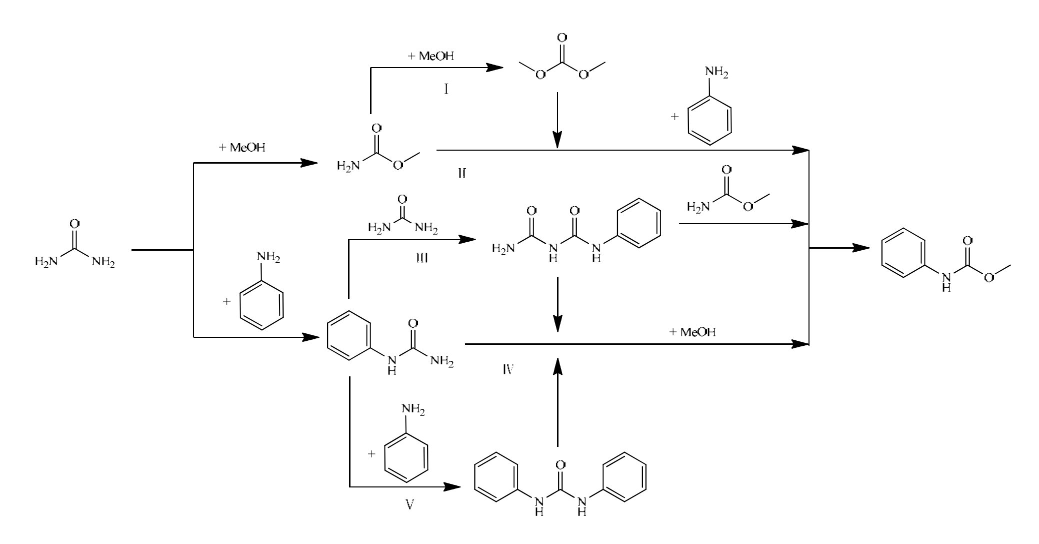



图 7.61　尿素醇解合成氨基甲酸酯

甲醇反应生成 *N*-苯基氨基甲酸酯；⑤*N*-苯基脲与苯胺反应生成二苯基脲，二苯基脲与甲醇进一步醇解得到 *N*-苯基氨基甲酸酯。由此可见，该反应过程复杂，中间产物多，还会生成一些甲基化副产物，因此提高该反应的产率是非常关键的[601]。

二胺作为合成二异氰酸酯的关键原料，将二胺、尿素、醇通过尿素醇解法合成二氨基甲酸酯类化合物，是非光气法制备二异氰酸酯的重要方法之一。$TiO_2$-$Cr_2O_3$/$SiO_2$ 作为催化剂，该方法能够非常有效地转化得到相应的氨基甲酸酯类化合物，在最优条件下，1, 6-己二胺∶尿素∶乙醇 = 1∶2.4∶15，190℃下反应 8h 后，1, 6-己二胺转化率接近 100%，二氨基甲酸酯产率达到 98%，重复利用催化剂，活性未见明显下降（图 7.62）。该催化体系能够将多种二胺转化成对应的氨基甲酸酯类化合物，且均有较高产率[602]。



图 7.62　$TiO_2$-$Cr_2O_3$/$SiO_2$ 催化合成二氨基甲酸酯

5. 酯交换法

胺只需要与碳酸二甲酯类化合物进行单交换，即可得到氨基甲酸酯类化合物，是比较有应用价值的一条技术路线（图 7.63）。常用催化剂主要有 $Al_2O_3$、$MnO_2$、$Yb(OTf)_3$、$Ln_2Na_8(OCH_2CH_2NMe_2)_{12}(OH)_2$（Ln = Nd，Sm，Yb 或 Y）及众多非金属催化剂等[603-607]。该反应在不同催化剂作用下均能够得到较高产率的氨基甲酸酯，而且芳香胺和脂肪胺都能很好地发生反应，从而在较为温和的条件下实现一系列氨基甲酸酯类化合物的高效合成。



图 7.63　酯交换法合成氨基甲酸酯

胺类化合物中，由于氮上的氢原子比较活泼，因而在多步合成中往往会采取生成对应的氨基甲酸酯的方式来保护氨基，其中 Boc（叔丁氧羰基）保护氨基的方法最为常用。Boc 保护基团对催化加氢和亲核反应具有很高的稳定性，并且在多肽的合成中不容易发生消旋，因此是有效的氨基保护基团；此外，Boc 保护基团在温和的酸性条件下很容易去保护，且大规模反应很容易操作[608, 609]。因此，用 Boc 保护氨基生成的 *N*-氨基甲酸叔丁酯，能够作为多种药物及其中间体合成的

关键起始原料[610]。二碳酸二叔丁酯是将氨基用 Boc 保护基团转变为 *N*-氨基甲酸叔丁酯最为常用的一种试剂，反应过程如图 7.64 所示。

图 7.64　二碳酸二叔丁酯法合成氨基甲酸酯

这是一个快速高效的氨基保护过程，且底物适用范围宽，基本上所有的氨基化合物均能通过这种方式被保护。但是这种方法也有明显的缺陷：第一，在反应中二碳酸二叔丁酯中仅有不到 50%的原子被有效利用，原子经济性差；第二，二碳酸二叔丁酯通常是采用叔丁醇及其衍生物和剧毒的光气及其衍生物来合成，从合成路线来讲，该方法并不绿色。

碳酸二酯法的优点在于条件温和，易操作，有较高的转化率和产物选择性。另外，随着醇类化合物羰基化反应生成碳酸二酯类化合物技术的发展，碳酸二酯法也将成为具有发展潜力的合成氨基甲酸酯的重要方法。

6. 还原羰基化法

以硝基化合物和醇类溶剂同时作为反应物，在催化剂作用下，可以实现硝基化合物的还原羰基化相结合，一锅合成氨基甲酸酯类化合物。迄今为止，硫、硒等非金属催化剂以及第Ⅷ族过渡金属，如钯、钌、铑、铂、钴和镍等金属的配合物均被报道作为该反应的催化剂（图 7.65）。

图 7.65　硝基苯类化合物还原羰基化合成氨基甲酸酯

1）非金属催化

与 Se、S 作为催化剂，硝基化合物经过还原羰基化制备脲类化合物相比，硝基化合物、醇经过还原羰基化制备氨基甲酸酯类化合物的报道不多，但是 Se、S 作为该催化体系的催化剂也是可行的。以硫化合物作为催化剂，以硝基苯、苯胺及甲醇为底物，CO 为羰基化试剂进行选择还原羰基化反应，能够得到非常高的氨基甲酸酯收率。在硝基化合物与醇经还原羰基化制备氨基甲酸酯的过程中，有两条反应路径：①硝基化合物生成异氰酸酯，异氰酸酯与醇反应直接生成氨基甲

酸酯；②异氰酸酯与胺反应生成脲，脲再经过醇解过程生成氨基甲酸酯[530]。

以 Se 为催化剂，三乙胺为助催化剂，CO 为羰基化试剂，硝基萘、醇为底物进行还原羰基化反应，得到的对应的氨基甲酸酯类化合物的产率最高能够达到 89%[611]。Se 催化间氯硝基苯与异丙醇经还原羰基化合成氯苯胺灵，最高能够得到 54%的收率[612]。

2）金属催化

Pd 催化剂在硝基化合物还原羰基化中研究最为广泛，目前已经研究了不同配体、助催化剂和反应条件对 Pd 基催化剂性能的影响。双齿配体可以帮助提高反应的活性和选择性，$Pd(OAc)_2$ 为催化剂，1, 4-双（二苯基膦）丁烷为膦配体，表现出最佳的催化活性，氨基甲酸酯的选择性能够达到 83%[613]。在该反应体系中，菲咯啉类含氮配体使用得较多，双氮配体（如 1, 10-邻菲咯啉）作为配体时反应表现出较高的活性及选择性。配体对反应的活性也有一定的影响，其中 TMphen（3, 4, 7, 8-四甲基-1, 10-菲咯啉）是比较好的配体，$[Pd(TMphen)_2][PF_6]_2$ 表现出最佳的催化活性，能够得到 97%的收率[614]。添加酸也能够提高 Pd(phen)在该催化体系中的活性，有报道称磷酸能够显著促进该体系的活性。在同等条件下，不添加磷酸的情况下，氨基甲酸酯的选择性仅为 13.7%，添加磷酸后，选择性能够显著提高到 93.5%[615]。添加一定量的苯甲酸，能够将反应的选择性提高至 98.4%[616]。此外，离子液体也能提高该反应的选择性。在不添加离子液体的情况下，$Pd(OAc)_2$、$PdCl_2$、$[Pd(phen)_2]Cl_2$ 等作为催化剂时，该反应的选择性均不佳，仅$[Pd(phen)_2]Cl_2$ 的选择性达到 81%；在相同的反应条件下，添加 30mg 离子液体后，该反应的选择性最高能够提高至 98.8%[617]。离子液体也能够作为反应溶剂来提高硝基苯还原羰基化制备氨基甲酸酯的选择性。$PdCl_2$/Phen 作为催化剂，膦盐离子液体 PSIL110$[C_{14}H_{29}(C_6H_{13})_3P^+PF_6^-]$作为反应溶剂，能够在相对温和的条件，不需要添加任何助催化剂的情况下，使得氨基甲酸酯的选择性达到 100%。该反应体系有比较宽的底物适用范围，对于二异氰酸酯的前体的二硝基化合物也能够达到 88%的收率[618]。

Rh 或者 Ru 基催化体系在硝基化合物还原羰基化中也有不少研究。早期研究主要是集中在以羰基铑作为催化剂，研究各种有机配体及无机助剂对反应的影响。$Rh(CO)_4(PPN)$-$Et_4NCl$ 或 $Ru_3(CO)_{12}$-$Et_4NCl$ 在硝基苯还原羰基化制备氨基甲酸酯的过程中，以叔丁醇作为溶剂时，氨基甲酸酯的收率及选择性最佳，这可能是伯醇或者仲醇能够将硝基化合物还原为苯胺，使得反应的选择性降低[619]。钌席夫碱配合物也被报道在该反应体系中具有催化活性，并且不同的配体对反应活性有较大影响，钌席夫碱配合物的活性顺序为：$K[Ru(naphoph)Cl_2]$[naphoph = 双（萘甲醛）邻苯二亚胺]＞$K[Ru(naphen)Cl_2]$[naphen = 双（萘甲醛）亚乙基二亚胺]＞$K[Ru(naphprop)Cl_2]$[naphprop=双（萘甲醛）丙二胺]＞[Ru(naphdien)Cl][naphdien=双（萘甲醛）二乙烯三胺][620]。利用聚合物锚定 Rh 配合物$[Rh(P\text{-}S)(CO)_2]$(P-S：polymer anchored

salicylic acid，聚合物锚定的水杨酸)，并用于硝基苯的还原羰基化制备氨基甲酸酯类化合物，催化剂循环使用多次后仍然能够保持其活性[621]。

图 7.66 是$[RuL(CO)Cl_2]_2$催化作用下硝基苯的还原羰基化反应。其中，配体 L 可以是联吡啶、苯基吡唑、偶氮苯和苯并喹啉等。该反应以 DMF 或 DMSO 为溶剂，在 150℃，接近 9MPa 的 CO 压力下，生成氨基甲酸酯类化合物。反应中配体 L 为 2, 2′-联吡啶时反应效果最好。甲醇钠作为助催化剂的促进效果最好，氨基甲酸酯的收率达 80%。机理研究显示，反应溶剂在该体系中可作为配体参与反应过程，首先，通过底物、溶剂和催化剂的配位作用形成中间体 **1**，中间体 **1** 在一氧化碳氛围中将硝基还原为亚硝基中间体 **2**，中间体 **2** 继续被一氧化碳还原并通过烷氧基的迁移插入得到中间体 **3**，中间体 **3** 在醇的亲核进攻下得到氨基甲酸酯和中间体 **4**，中间体 **4** 和底物配位重新生成中间体 **1** 从而使反应得以继续进行[622]。

机理：

图 7.66　$[RuL(CO)Cl_2]_2$催化硝基苯的还原羰基化

Pt 基催化剂也有报道用于该反应中。以$PtCl_2(PPh_3)_2$为催化剂，$SnCl_4$及$Et_3N$为助催化剂，乙醇作为反应物也作为溶剂，硝基苯还原羰基化合成氨基甲酸酯的反应，硝基苯转化率达到了 97%，氨基甲酸酯的收率为 83%。膦配体对该反应有很大的影响，活性顺序为：$PPh_3 > P(^nBu)_3 > P(OPh)_3 > Ph_2P(CH_2)_4PPh_2 > Ph_2P(CH_2)_3PPh_2 > Ph_2P(CH_2)_2PPh_2$。在 Pt 基催化剂中$PPh_3$是最佳的配体，双齿膦

配体可能会形成热力学稳定的配合物，因此活性不佳。提高反应压力或者反应温度能够提高氨基甲酸酯的收率[623, 624]。

除了贵金属之外，Co[625]或 Fe 基配合物[626]也具有催化硝基化合物的还原羰基化制备氨基甲酸酯的活性，但是与贵金属相比，需要更加苛刻的条件，而且反应的选择性并不高。

7. 胺类化合物氧化羰基化法

以胺类化合物和醇类化合物为起始原料，CO 为羰基源，经过氧化羰基化得到氨基甲酸酯类化合物。氧化羰基化法所需原料简单易得，反应步骤简短，符合原子经济性和绿色化学的理念。近几年来，胺类化合物羰基化合成氨基甲酸酯的研究得到了较好发展，已经基本可以实现在常压和较低温度下发生反应，以较高的收率得到所需产物。图 7.67 为苯胺、$CO/O_2$、醇经 *N*-苯基氨基甲酸酯或二苯基脲中间体合成二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）绿色工艺示意图。具体反应过程为：苯胺与醇氧化羰基化生成氨基甲酸酯，在此过程中，二苯基脲是反应中间体，能够经过醇解生成氨基甲酸酯和胺，氨基甲酸酯与甲醛在酸催化剂的催化作用下生成二氨基甲酸酯类化合物，经过热裂解后就能够得到 MDI，从而替代传统的光气路线。在此过程中，催化剂的选择是非常关键的，目前胺类化合物氧化羰基化制备氨基甲酸酯的催化剂已经发展了多种，主要分为非金属催化剂和金属催化剂。

图 7.67　苯胺经 *N*-苯基氨基甲酸酯或二苯基脲中间体合成 MDI 绿色工艺

1）非金属催化

目前非金属体系中已报道的催化体系有 S 和 Se 催化体系。以 S 单质、$CS_2$、COS 作为催化剂，在温度 120～150℃，压力 8～13MPa 条件下，*N*-苯基氨基甲酸酯可经过二苯基脲中间体转化而来，碱性化合物能够促进脲的醇解，有利于生产氨基甲酸酯[627]。$Se/Et_3N$ 催化体系，催化胺与醇氧化羰基化合成氨基甲酸酯类化合物，优化条件后氨基甲酸酯收率最高可达到 86%[628]。

2）金属催化

日本旭化成株式会社在 1984 年较早报道了铂族金属结合碱金属卤化物催化胺类化合物经氧化羰基化合成氨基甲酸酯类化合物。研究表明，Pd、Rh 是两个活性较佳的催化剂，不同铂族金属的活性顺序为：Pd≥Rh＞Ru＞Pt＞Ir；卤素对反应影响较大，其中碘是最佳的卤素（I＞Br＞Cl）。因此对于铂族金属作为该反应的催化体系来说，Pd、Rh 为活性中心，碘化物为助催化剂的研究最为常见[629]。

在 $Pd(OAc)_2/I_2/K_2CO_3$ 催化的胺类化合物氧化羰基化合成氨基甲酸酯的反应中，机理研究认为，胺与碘单质在 $K_2CO_3$ 作用下首先生成 R—NHI，然后与 Pd(0)和 CO 生成的中间体 **1** 氧化加成生成钯胺中间体 **2**，随后钯胺中间体 **2** 中 CO 经迁移插入得到中间体 **3**，中间体 **3** 再与醇发生反应得到氨基甲酸酯。当反应中只加入碘而不加入 $Pd(OAc)_2$ 和 $O_2$ 时，可以检测到偶氮苯的生成，从而证明了中间体 **2** 的生成（图 7.68）[630]。但是由于反应结束后催化剂不易分离，限制了其进一步应用，因而采用易回收催化剂或多相 Pd 催化剂的反应体系更具有应用潜力。

图 7.68　$Pd(OAc)_2/I_2/K_2CO_3$ 催化胺类化合物氧化羰基化合成氨基甲酸酯

离子液体与 $Pd(phen)Cl_2$ 配合物组成的催化体系用于胺类化合物氧化羰基化合成氨基甲酸酯。在该反应体系中，首先在催化剂催化作用下，苯胺、醇、CO 一起转化为氨基甲酸酯；反应结束后，在反应体系中加入水，可见氨基甲酸酯的白色沉淀析出，将产物过滤；将滤液干燥后得到催化剂和离子液体的混合物；在该混合物中再次加入胺及醇，充入 $CO/O_2$ 混合气体，再次进行反应。反应活性并没有明显下降，说明该策略可行（图 7.69）[631]。相比之下，在多相 Pd 催化体系中，催化剂更容易回收。研究人员对多相 Pd 催化体系进行了研究，以 $Pd/ZrO_2\text{-}SO_4^{2-}$ 为催化剂，在 170℃，4.0MPa $CO/O_2$ 混合气体条件下，脂肪胺和芳香胺的氧化羰基化反应都能顺利进行，以较高的收率得到相应氨基甲酸酯类化合物（图 7.70）[632]。

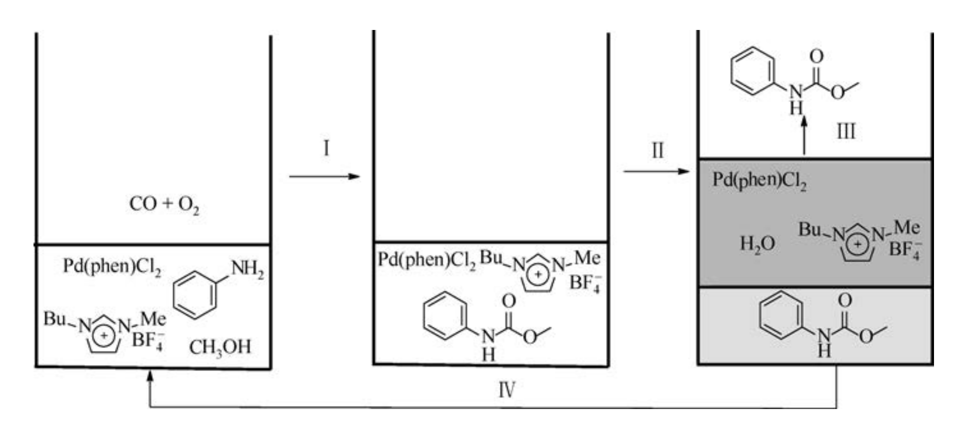



图 7.69　离子液体与 Pd(phen)$Cl_2$ 配合物组成的催化体系

$$PhNH_2 + ROH \xrightarrow[CO/O_2\ (5MPa),\ 175℃]{Pd(phen)_2(PF_6)_2/MeBuImBF_4} PhNHCOOR$$

$$PhNH_2 + ROH \xrightarrow[CO/O_2(4MPa),\ 170℃]{Pd/ZrO_2\text{-}SO_4^{2-}} PhNHCOOR$$

图 7.70　Pd(phen)$_2$(PF$_6$)$_2$/MeBuImBF$_4$ 体系和 Pd/ZrO$_2$- $SO_4^{2-}$ 体系催化胺类化合物氧化羰基化

电化学辅助胺类化合物的氧化羰基化合成氨基甲酸酯的研究近几年也得到很好发展。反应在电解池中进行，在温和条件下可以得到较好的反应结果。例如，乙酸钯催化的胺类化合物的电化学羰基化反应，在 50℃，1atm 的 CO 压力下，以甲醇为溶剂进行羰基化反应，得到产率高达 98%的氨基甲酸酯（图 7.71）[633]。

$$RNH_2 + R^1OH \xrightarrow[50℃,\ CO(1atm)\ \ 0.35V(vs.\ SCE)]{Pd(OAc)_2,\ Cu(OAc)_2,\ NaOAc} RNHCOOR^1$$

图 7.71　电化学辅助胺类化合物的氧化羰基化合成氨基甲酸酯

以[Rh(*m*-Cl)(COD)]$_2$、[Rh(*m*-MeO)(COD)]$_2$ 或[Rh(*m*-Cl)(Cl)(Cp$^*$)]$_2$（COD = cyclooctadiene，环辛二烯；Cp$^*$ = pentamethylcyclopentadienyl，五甲基环戊二烯）作为催化剂，过硫酸钾作为氧化剂，甲苯作为溶剂，在 0.2MPa CO 压力下，100℃反应 16h，目标产物最高可达到 94%。该反应胺的底物适用性好，但是随着醇的位阻增加，反应活性下降，这可能是因为醇的位阻增加，使得反应活性降低。另

外借助理论计算，揭示了氧化剂在该催化体系中的作用[634]。使用固载化催化剂的优势在于反应结束后产物易于分离，并且提高了催化剂的使用率。将固载化铑催化剂用于催化苯胺、乙醇氧化羰基化合成 *N*-苯基氨基甲酸乙酯，详细研究了制备方法、载体、负载量、溶剂、助剂、共催化剂等多种因素对反应结果的影响，表明：5%-Rh/C 是活性最高的催化剂，LiI 是最佳的助剂，$SnCl_2$ 是最佳的共催化剂，预处理条件对反应活性的影响不大，5%-Rh/C 催化剂经过多次循环使用后其活性并无明显下降。同多数催化体系一样，该反应在低温时主要产物是脲类化合物，随着反应温度的升高，能够将脲类化合物进一步转化为氨基甲酸酯[635]。

有研究者将一系列有机金配合物用于催化胺类化合物的羰基化反应，所用到的金配合物包括 $HAuCl_4$、$Au(PPh_3)Cl$、$Au(PPh_3)_2Cl$、$Au(PPh_3)NO_3$ 和$[Au(PPh)_3]_2S$，其中 $Au(PPh_3)Cl$ 和 $Au(PPh_3)_2Cl$ 具有最好的催化效果。$PPh_3$ 作为催化剂的配体对反应具有较好的促进作用，体系中加入过量的 $PPh_3$，产物收率从 62%提高到了 98%。该体系的底物适用性较好，芳香胺和脂肪胺都可以发生羰基化反应以较高收率得到相应的氨基甲酸酯[636]。负载金催化剂 Au/Resin 由弱酸性大孔阳离子交换树脂与氯金酸的水溶液制得。在甲醇中，温度和压力分别为 175℃，4.0MPa CO 和 1MPa $O_2$ 的条件下使用负载金催化剂，原料转化率达到 95%，产物氨基甲酸酯选择性为 99%[637]。

以金属大环配合物，如钴卟啉、钴酞菁、钴席夫碱及其他大环金属配合物为催化剂，NaI 为助催化剂，在 1000psi（$1psi = 6.89476\times10^3Pa$）（$93\%CO + 7\%O_2$），180℃的反应条件下反应 3h，可以催化脂肪胺和苯胺氧化羰基化生成相应的氨基甲酸酯，其中 Co(salen)表现出了最佳的活性及选择性（转化率 100%，选择性 99%）。该体系中碘离子的作用被推测是碘离子代替胺与二价 Co 配位，形成了更易被氧气氧化的二价 Co 配合物阴离子[638]。

钴席夫碱型配合物也可用于催化胺类化合物的氧化羰基化反应。在 Co(salen)为催化剂催化苯胺氧化羰基化生成异氰酸酯、氨基甲酸酯、脲的反应中，底物芳香胺上不同取代基的电子效应对其反应活性有一定的影响，活性顺序为 $4\text{-OMe-Ph-NH}_2 > 4\text{-Me-Ph-NH}_2 > 4\text{-OPh-Ph-NH}_2 > 4\text{-Ph-Ph-NH}_2 > 4\text{-Cl-Ph-NH}_2$。若以金刚烷胺为底物，则只生成氨基甲酸酯、脲，且反应活性要高于芳香胺[639]。尽管 Co(salen)催化体系具有很高的活性，而且与常规使用的贵金属相比更具有一定价格优势，但是作为一种均相催化剂，存在催化剂与产物分离困难，不能重复使用等问题。另外，Co(salen)催化剂一旦形成二聚体后，其活性明显丧失。因此，将高效均相催化剂[Co(salen)]多相化是解决这些问题的有效途径。

Co(salen)配合物在均相体系中难于分离回收，采用“瓶中造船”法（图 7.72）和溶胶-凝胶法（图 7.73），将 Co(salen)催化剂负载之后，再用于催化苯胺氧化羰

基化，反应结束后催化剂可分离回收重复使用，从而实现了 Co(salen)催化剂由均相到多相的转变。Co 催化胺类化合物氧化羰基化使用的配体主要是 Schiff 碱配体 salen，三价 Co 被认为是 Co(salen)的催化活性物种。一般认为在反应中，胺与 Co(salen)上的二价 Co 配位形成 Co 胺配合物，该配合物在氧气作用下发生电子转移，氧化为三价 Co 的同时，氧气和 Co 配位形成三价 Co 的超氧配合物。之后，经历底物胺与三价 Co 配位，CO 插入 Co—N，醇对该配合物的羰基进行亲核进攻生成产物。在这个过程中，Co(salen)-胺配合物会发生从顺式到反式构型的扭转，还会产生脲、偶氮化合物等副产物[640, 641]。

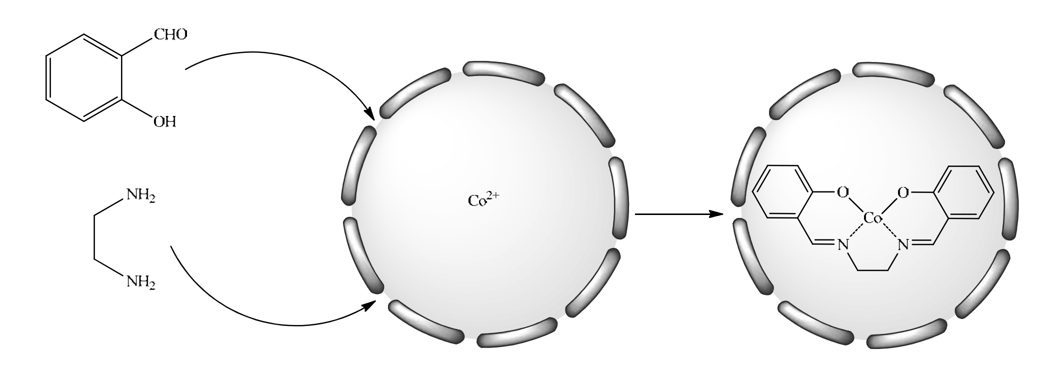



图 7.72　“瓶中造船”法制备 Co(salen)催化剂

金属 Cu 常与 Pd 一同用于催化胺类化合物氧化羰基化生成氨基甲酸酯的反应中，也有单一的 Cu 催化剂被应用于胺类化合物的氧化羰基化反应的研究。例如，以 $CuCl_2$ 作为苯胺通过氧化羰基化反应合成苯氨基甲酸甲酯的催化剂，经研究发现，不同催化剂活性顺序为：$CuCl_2$-NaCl＜CuCl-NaI＜$CuCl_2$-NaI。图 7.74 为 $Cu/I^-$ 体系催化苯胺氧化羰基化反应合成苯氨基甲酸甲酯的机理。此外，负载型铜催化剂 $CuCl_2$/HZSM-5 和 CuO/MCM-41 对胺类化合物的氧化羰基化反应也具有较高的催化活性[642]。

8. 二氧化碳为羰基源合成氨基甲酸酯

以 $CO_2$ 为羰基源合成氨基甲酸酯主要有以下几种途径：①$CO_2$ 直接与胺、醇反应可以生成相应的氨基甲酸酯；②$CO_2$ 直接与胺、（非）金属烷氧化物反应可以生成相应的氨基甲酸酯；③$CO_2$ 直接与胺、卤代烃反应可以生成相应的氨基甲酸酯；④$CO_2$ 转化为环状碳酸酯，环状碳酸酯作为 $CO_2$ 替代物与胺进行反应生成氨基甲酸酯；⑤$CO_2$ 转化为碳酸二甲（乙）酯，直链碳酸酯作为 $CO_2$ 替代物与胺进行反应生成氨基甲酸酯。

图 7.73　溶胶-凝胶法合成仲胺键合的负载 Co(salen)催化剂

(Carbamoyl 物种)

图 7.74　Cu 催化苯胺氧化羰基化反应合成苯氨基甲酸甲酯的机理

$CO_2$ 直接与胺、醇反应可以一锅法直接生成相应的氨基甲酸酯，该反应中的副产物只有水，对环境相对友好，可能的反应路径有三种：①$CO_2$ 直接与胺、醇反应可以生成相应的氨基甲酸酯；②$CO_2$ 直接与胺反应可以生成相应的脲，脲进一步醇解得到相应的氨基甲酸酯；③$CO_2$ 直接与醇反应可以生成相应的碳酸二酯，碳酸二酯进一步胺交换得到相应的氨基甲酸酯（图 7.75）。但是往往在不添加带水剂的情况下，普遍存在氨基甲酸酯产率不高，底物适用范围窄等问题。

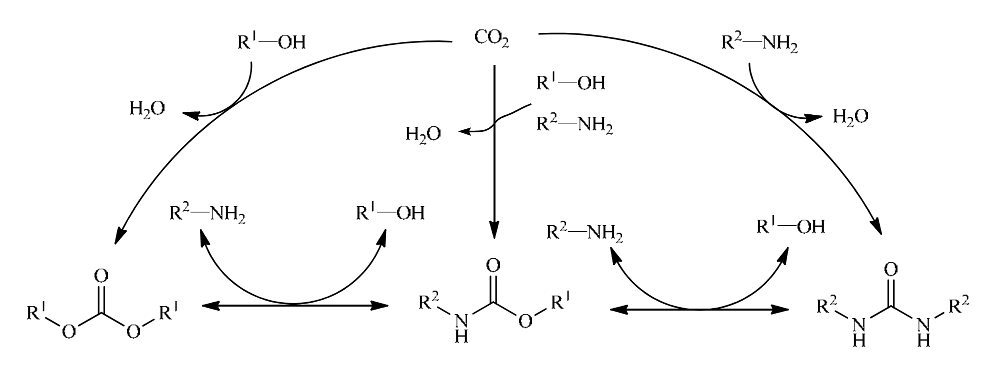



图 7.75　$CO_2$ 作为羰基源合成氨基甲酸酯

例如，在二丁基氧化锡（$n$-$Bu_2SnO$）催化剂作用，相同反应条件下，无缩酮作为化学带水剂时，由 $CO_2$ 与胺、醇反应合成相应的 $N$-取代氨基甲酸酯，胺的转化率为 16%；加入 2eq. 的脱水剂后，胺能够完全转化，并且具有较高的选择性[643]。在 $CeO_2$ 催化剂作用下，不添加带水剂时氨基甲酸酯的收率能够达到 90%以上，催化效果较一些均相催化体系有了很大的提高，并且催化剂能够重复使用。该催化体系的缺陷在于无法实现苯胺类化合物的转化。但是若添加大量的带水剂（2-氰基吡啶）后，$CeO_2$ 能够催化 $CO_2$、芳香胺与醇反应生成 $N$-苯基氨基甲酸酯类化合物[644, 645]。在反应中会生成水，严重限制反应平衡向右移动，因此有效除水是反应研究的重点。加入带水剂后虽然能够降低反应条件、提高反应效率、扩宽底物适用范围，但是加入带水剂后大大地增加了应用成本，因此对于该体系来说，开发不需要带水剂的多相催化体系仍然非常关键。$Au/Fe_2O_3$ 催化 $CO_2$、胺、环氧化物一锅法合成氨基甲酸酯，具有反应条件温和、产率高、底物适用性好、催化剂可循环使用等特点（图 7.76）[646]。



图 7.76　$Au/Fe_2O_3$ 催化 $CO_2$、胺、环氧化物一锅法合成氨基甲酸酯

（非）金属烷氧化物遇水会发生水解生成相应的醇及氧化物，因而（非）金属烷氧化物可在该反应中既作为带水剂，也作为醇源（图 7.77）。$Ti(OR)_4$、$Si(OR)_4$ 可直接与 $CO_2$、胺在碱金属盐、锌盐、离子液体等催化剂的作用下，高效地将苯胺及 MDA 等胺类化合物转化为对应的氨基甲酸酯，最佳产率能够达到 99%以上。该方法虽然高效，但生成的氧化物会造成反应器不易清理，并不适合大规模应用[647-649]。



图 7.77　$CO_2$ 直接与胺、$Si(OCH_3)_4$ 反应生成氨基甲酸酯

在碱性催化剂催化作用下，$CO_2$ 直接与胺、卤代烃反应可以生成相应的氨基甲酸酯。整个反应过程为：在催化剂作用下胺首先和 $CO_2$ 反应生成相应的氨基甲酸盐，然后氨基甲酸盐再和卤代烃发生烷基化反应得到氨基甲酸酯，副产酸（HCl、

HI）需要大量的碱中和。当反应底物为伯胺时，反应生成的氨基甲酸酯的氮原子上有另外一个 N—H 键，还可以继续和卤代烃发生烷基化反应，生成 *N*, *N*-二取代氨基甲酸酯[650]。在 1atm $CO_2$ 条件下，$Cs_2CO_3$ 能够催化 $CO_2$ 直接与胺、碘乙烷反应生成相应的氨基甲酸酯，产率最高可达 90%（图 7.78）[651]。低共熔溶剂([ChCl][$ZnCl_2$]$_2$)作为溶剂及催化剂，在 1atm 的 $CO_2$ 条件下，$CO_2$ 可直接与胺、卤代烃（氯丙烷、溴丙烷等）反应生成相应的氨基甲酸乙酯，产率最高可达 98%，并且[ChCl][$ZnCl_2$]$_2$ 可以重复利用[652]。卤代烃的毒性、价格因素使上述反应在应用上受到了一定程度的限制。



图 7.78　$CO_2$ 直接与胺、卤代烃反应生成相应的氨基甲酸酯

脂肪胺与二级胺能够直接与胺反应生成氨基甲酸酯类化合物，在催化剂存在的情况下，能够有效促进该反应的进行，芳香胺类底物在无催化剂的情况下不参与该反应[653]。目前已报道有机碱（TBD、DBU、DMAP 等）能够有效催化芳香胺与环状碳酸酯反应生成氨基甲酸酯，其中 TBD 是活性最高的有机碱催化剂[654]，目标产物收率最高能够达到 90%以上（图 7.79）。



图 7.79　环状碳酸酯与胺反应合成氨基甲酸酯

$CO_2$ 转化为碳酸二甲（乙）酯，直链碳酸酯作为 $CO_2$ 替代物与胺进行反应生成氨基甲酸酯，这在碳酸二酯法中已叙述。该方法仅仅强调原料碳酸二酯是采用 $CO_2$ 制备的。

# 参 考 文 献


[1] Roelen O. Production of oxygenatede carbon compounds：2327066. 1943-08-17.

[2] Roelen O. Angew Chem，1948，60：60-62.

[3] Roelen O. Verfahren zur herstellung von sauerstoffhaltigen verbindungen: 849548. 1952-09-15.

[4] Fell B. Tenside Surf Det，1998，35：326.

[5] 王俐. 现代化工，2002，22：53.

[6] Bahrmann H，Bogdanovic S. In Aqueous Phase Organometallic Catalysis. New York: Wiley-VCH，1998.

[7] Goudriaan P E，Jang X B，Kuil M，et al. Eur J Org Chem，2008，36：6079-6092.

[8] Hebrard F，Kalck P. Chem Rev，2009，109：4273-4282.

[9] Tudor R，Ashley M. Platinum Metals Rev，2007，51：164-171.

[10] 魏音，周焕文，徐杰，等. 现代化工，2001，21：27-30.

[11] Davis J C. Chem Eng，1975，82：60-61.

[12] Falbe J，王杰，等. 一氧化碳化学. 北京：化学工业出版社，1985.

[13] Garton R，Ritchie J，Caers R. Oxo process：20050215828. 2005-09-29.

[14] Huang L，Xu Y D. Bull Chem Soc Jpn，1999，72：199-206.

[15] Huang L. J Mol Catal A：Chem，1997，125：47-52.

[16] Green M L H，Tsang S C，Vernon P D F，et al. Catal Lett，1992，13：341-347.

[17] Kiss G，Mozeleski E J，Madler K C，et al. J Mol Catal A：Chem，1999，138：155-176.

[18] Sorensen K D. Hydroformylation process：5087763. 1992-02-11.

[19] Izumi Y，Asakura K，Iwasawa Y. J Catal，1991，132：566-570.

[20] 王来来，吕士杰，马忠乾，等. 分子催化，1993，7：317-322.

[21] Inui T. J Alloy Comp，1993，193：47-51.

[22] Conesa J C，Martinez A，Ferandez G M，et al. Res Chem Intermed，2000，26：103-111.

[23] Hodjati S，Vaezzadeh K，Petit C. Appl Catal B，2000，26：5-16.

[24] 祝自英，秦顺成，周永泉. 稀土，1997，18：47-54.

[25] 徐春保，吴胜利，苍大强，等. 环境化学，1998，19：39-49.

[26] 李英实，陈宏得，田群，等. 环境化学，1999，18：193-197.

[27] 程佳. 化工文摘，2007，5：49-52.

[28] 郝子健. 化工中间体，2014，7：12-15.

[29] 蒋福宏，韩非，周玉成，等. 精细石油化工进展，2004，6：35-38.

[30] 梁晓霏. 石油化工技术与经济，2010，26：1-7.

[31] 刘焱楠，张林松，丁国荣. 化学工业，2014，7：45-47.

[32] 吕顺丰，彭斌. 一种三(三苯基膦)羰基氢化铑的制备方法：101172987A. 2006-10-31.

[33] 王庆峰，王艳菊. 中国新技术新产品，2011，7：18.

[34] Alekseeva K A，Vysotskii M P，Imyanitov N S，et al. Zh Vses Khim O-va im D I Mendeleeva，1977，22：45-54.

[35] van Koten G，van -Leeuwen P W N M. Catalysis：An Integrated Approach. Netherlands：Elsevier，1999.

[36] 钱延龙，廖世健. 均相催化进展. 北京：化学工业出版社，1990.

[37] Cornil B. New Synthesis with Carbon Monoxide. Berlin：Springer-Verlag，1980.

[38] Spooncer W W，Jones A C，Slaugh L H. J Organomet Chem，1969，18：327-336.

[39] Paulk F E. Catal Rev，1972，6：49-84.

[40] Weigert W. Process for hydroformylating unsaturated esters：3579562A. 1971-05-18.

[41] 殷元骐. 羰基合成化学. 北京：化学工业出版社，1996.

[42] Piet W N M，van Leeuwen，Claver C，et al. Rhodium Catalyzed Hydroformylation. Netherlands：Kluwer Academic Publishers，2000.

[43] 李继霞，李晨，于海斌. 第五届全国工业催化技术与应用年会论文集，2008.

[44] 魏岚，贺德华. 化学进展，2005，17：217-224.

[45] 汪多仁. 催化剂化学品生产新技术，北京：科学技术文献出版社，1999.

[46] 姚亚平. 石油化工动态，2000，8：52-55.

[47] Roos L，Goetz R W，Orchin M. J Org Chem，1965，30：3023-3027.

[48] Rosenthal A，Kan G. Tetrahedron Lett，1967，8：477-479.

[49] Powell J B，Mullin S B，Weider P R，et al. Process for preparing 1, 3-propanediol：5770776. 1998-06-23.

[50] Lee B N，Yang D J，Byun Y H. Process for carbonylation of epoxide derivatives：6348611. 2002-02-19.

[51] Takegami Y，Yokokawa C，Watanabe Y，et al. Bull Chem Soc Jpn，1964，37：181-185.

[52] Hamada K，Baba K，Hagihara N. Mem Inst Sci Ind Res Osaka Univ，1957，14：207.

[53] Weber R，Englert U，Ganter B，et al. Chem Commu，2000，15：1419-1420.

[54] Nakano K，Katayama M，Ishihara S，et al. Synlett，2004，8：1367-1370.

[55] Ricardo A，Carrigan M A，Olcott A N，et al. Science，2004，303：196.

[56] Yukawa T，Wakamatsu H. Method of producing glycolaldehyde：3920753. 1975-11-18.

[57] Chan A S C. Hydroformylation process to prepare glycolaldehydes：4477685. 1984-10-16.

[58] Goetz R W. Process for preparing glycolaldehyde and/or ethylene glycol：4405821. 1983-09-20.

[59] Schoenberg A，Bartoletti I，Heck R F. J Org Chem，1974，39：3318-3326.

[60] Baillargeon V P，Stille J K. J Am Chem Soc，1983，105：7175-7176.

[61] Ashfield L，Barnard C F J. Organic Process Res Dev，2007，11：39-43.

[62] Ben-David Y，Portnoy M，Milstein D. J Chem Soc，Chem Commun，1989，23：1816-1817.

[63] Chiarotto I，Feroci M. J Organomet Chem，2006，691：2589-2592.

[64] Cai M Z，Zhao H，Zhou J，et al. Synth Commun，2002，32：923-926.

[65] Klaus S，Neumann H，Zapf A，et al. Angew Chem，2006，118：161-165.

[66] Noonan G M，Fuentes J A，Cobley C J，et al. Angew Chem Int Ed，2012，51：2477-2480.

[67] Sergeev A G，Spannenberg A，Beller M. J Am Chem Soc，2008，130：15549-15563.

[68] Ueda T，Konishi H，Manabe K. Angew Chem，2013，125：8773-8777.

[69] Natte K，Dumrath A，Neumann H，et al. Angew Chem Int Ed，2014，53：10090-10094.

[70] Yu B，Zhao Y，Zhang H，et al. Chem Commun，2014，50：2330-2333.

[71] Huang H，Li X，Yu C，et al. Angew Chem Int Ed，2017，56：1500-1505.

[72] Franke R，Selent D，Börner A. Chem Rev，2012，112：5675-5732.

[73] Tanaka M，Watanabe Y，Mitsudo T A，et al. Chem Lett，1972，1：483-486.

[74] Botteghi C，Paganelli S，Schionato A，et al. Chirality，1991，3：355-369.

[75] Botteghi C，Consiglio G，Pino P. Chimia，1972，26：141-143.
[76] Salomon C，Consiglio G，Botteghi C，et al. Chimia，1973，27：215-221.
[77] Lambers-Verstappen M M H，de Vries J G. Adv Synth Catal，2003，345：478-482.
[78] Buisman G J H，Vos E J，Kamer P C J，et al. J Chem Soc，Dalton Trans，1995，3：409-417.
[79] Diéguez M，Pàmies O，Ruiz A，et al. Chem Eur J，2001，7：3086-3094.
[80] Cobley C J，Klosin J，Qin C，et al. Org Lett，2004，6：3277-3280.
[81] Zhao B，Peng X，Wang W，et al. Chem Eur J，2008，14：7847-7858.
[82] Peng X，Wang Z，Xia C，et al. Tetrahedron Lett，2008，49：4862-4864.
[83] Breeden S，Cole-Hamilton D J，Foster D F，et al. Angew Chem Int Ed，2000，39：4106-4108.
[84] Axtell A T，Cobley C J，Klosin J，et al. Angew Chem Int Ed，2005，44：5834-5838.
[85] Sherill W M，Rubin M. J Am Chem Soc，2008，130：13804-13809.
[86] Tamura K，Sugiya M，Yoshida K，et al. Org Lett，2010，12：4400-4403.
[87] Hua Z，Vassar V C，Choi H，et al. Proc Natl Acad Sci，USA，2004，101：5411-5419.
[88] Kuil M，Goudriaan P E，van Leeuwen P W N M，et al. Chem Commun，2006：4679-4681.
[89] Bellini R，Reek J N H. Chem Eur J，2012，18：13510-13519.
[90] Breit B，Breuninger D. J Am Chem Soc，2004，126：10244-10245.
[91] Patai S. The Chemistry of the Carbonyl Group. New York：Wiley-Interscience，1966.
[92] Falbe J. Methodender Organischen Chemie. Stuttat：Houben-Weyl，1983.
[93] Tietze L F，Beifuss U. Angew Chem Int Ed，1993，2：131-163.
[94] Bunce R A. Tetrahedron，1995，51：13103-13159.
[95] Eilbracht P，Barfacker L，Buss C，et al. Chem Rev，1999，99：3329-3366.
[96] Du Z，Shao Z. Chem Soc Rev，2013，42：1337-1378.
[97] Fogg D E，dos Santos E，Coord N. Chem Rev，2004，248：2365-2397.
[98] Tietze L F. Chem Rev，1996，96：115-136.
[99] Drent E，van Ginkel R，Jager W W. Process for producing olefins: 2008034894，2008-03-27.
[100] Krebs R W. Process for reducing sulfur content of oxo alcohols: 2678952，1954-05-18.
[101] van Driessche E，Muls J J G，van Vliet A，et al. Plasticiser alcohol and production improvement: 20100312005，2010-12-09.
[102] Rudolph J，Ulonska A，Papp R，et al. Preparation of $C_{17}$ alcohol mixtures by oligomerization and hydroformylation of olefins: 124979. 2009.
[103] Grenacher A V，Stepp H. Continuous process for hydroformylating olefins with 6 to 20 carbon atoms: 1204624. 1999-08-20.
[104] BASF A G. Hydrogenation of organic compounds comprises passing liquid feed through first and second reactors in series and bringing into contact with hydrogen in presence of hydrogenation catalyst: 10036172. 2001-03-08.
[105] Matsumoto M，Miura S，Kikuchi K，et al. Process for continuous hydroformylation of allyl alcohol: 4567305. 1986-1-28.
[106] White D F，Dubner W S. Hydroformylation process: 7271295. 2007-09-18.
[107] Matsumoto M，Tamura M. Hydroformylation of olefinic compounds: 4306087. 1981-10-15.
[108] Matsumoto M，Tamura M. Hydroformylation of olefinic compounds: 4238419. 1980-10-9.
[109] de Vries J G，Elsevier C J. The Handbook of Homogeneous Hydrogenation. Weinheim：Wiley-VCH，2007.
[110] Cheung L L W，Vasapollo G，Alper H. Adv Synth Catal，2012，354：2019-2022.

[111] Zhou J Q，Alper H. J Chem Soc，Chem Commun，1991，4：233-234.
[112] Fleischer I，Dyballa K M，Jennerjahn R，et al. Angew Chem Int Ed，2013，52：2949-2953.
[113] Zhang Z，Ojima I. J Organomet Chem，1993，454：281-289.
[114] Zheng X，Cao B，Zhang X. Tetrahedron Lett，2014，55：4489-4491.
[115] Liu X，Hamasaki A，Yamane Y，et al. Catal Sci Technol，2013，3：3000-3006.
[116] Heller D，Drexler H J，You J，et al. Chem Eur J，2002，8：5196-5203.
[117] Hung-Low F，Uzcátegui G C，Alvarez J，et al. Catal Lett，2006，88：143-148.
[118] Wuts P G M，Obrzut M L，Tompson P A. Tetrahedron Lett，1984，25：4051-4054.
[119] Kummer R. Verfahren zur herstellung von hexandiol-1, 6: 2414253. 1975-10-16.
[120] Packett D L. Process for producing of carboxylic acid ester and formamide: 5312966. 1994-05-17.
[121] Jin X，Zhao K，Cui F F，et al. Green Chem，2013，15：3236-3342.
[122] Trost B M，Fleming I，Heathcock C H. Comprehensive Organic Synthesis. Oxford：Pergamon，1991.
[123] Burtoloso A C B，Dias R M P，Bernardim B. Acc Chem Res，2015，48: 921-934.
[124] Blender I，Pino P. Organic Synthesis via Metal Carbonyls. New York：Wiley-VCH，1977.
[125] （a）Falbe J. Carbon Monoxide in Organic Synthesis. Berlin：Springer-Verlag，1970；（b）Falbe J. New Syntheses with Carbon Monoxide. Berlin：Springer-Verlag，1980；（c）Parshall G W，Ittel S D. Homogeneous Catalysis：The Applications and Chemistry by Soluble Transition Metal Complexes. New York：Wiley-VCH，1992；（d）Colquhoun H M，Thompson D J，Twigg M V. Carbonylation Direct Synthesis of Carbonyl Compounds. New York：Plenum，1991.
[126] Sakurai Y，Sakaguchi S，Ishii Y. Tetrahedron Lett，1999，40：1701-1704.
[127] van Driessche E T，Muls J-J G，van Vliet A，et al. Plasticiser alcohol and production improvement：2010141164. 2010-12-09.
[128] Tang Z，Zhou Y，Feng Y. Appl Catal A：Gen，2004，273：171-176.
[129] Tudor T，Ashley M. Platinum Met Rev，2007，51：116-126.
[130] Sigl M，Poplow F，Papp R，et al. Method for the hydroformylation of olefins: 2008065171. 2006-11-30.
[131] Berkeley P J，Robbins L V，Watts R. Conversion of aldox aldehydes to alcohols: 3127451. 1964-03-31.
[132] Shell Oil Company. US Patent，32786121，1966.
[133] Weissermel K，Arpe H J. Industrial Organic Chemistry. Weinheim：VCH Publishers，1997.
[134] Abillard O，Breit B. Adv Synth Catal，2007，349：1891-1895.
[135] Chercheja S，Eilbracht P. Adv Synth Catal，2007，349：1897-1905.
[136] Ostrowski K A，Faßbach T A，Vorholt A J. Adv Synth Catal，2015，357：1374-1380.
[137] Maxques M M B. Angew Chem Int Ed，2006，45：348-352.
[138] Cordova A. Acc Chem Res，2004，37：102-146.
[139] Chercheja S，Rothenbücher T，Eilbracht P. Adv Synth Catal，2009，351：339-344.
[140] Subhani M A，Müller K S，Koç F，et al. Org Biomol Chem，2009，7：4000-4008.
[141] Torres G M，Frauenlob R，Franke R，et al. Catal Sci Technol，2015，5：34-54.
[142] de Adelson O D，Augusti R，dos Santos E N，et al. Tetrahedron Lett，1997，38：41-44.
[143] Breit B，Zahn S K. Angew Chem Int Ed，1999，38：969-971.
[144] Rostrup-Nielsen J，Christiansen L J. Concepts in Syngas Manufacture. London：Imperial College Press，2011.
[145] Morimoto T，Kakiuchi K. Angew Chem Int Ed，2004，43：5580-5588.
[146] Wu L，Liu Q，Jackstell R，et al. Angew Chem Int Ed，2014，53：6310-6320.

[147] Reuss G，Disteldorf W，Gamer A O，et al. Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim：Wiley-VCH，2008.
[148] Kreis M，Palmelund A，Bunch L，et al. Adv Synth Catal，2006，348：2148-2154.
[149] Kondo T，Akazome M，Tsuji Y，et al. J Org Chem，1990，55：1286-1291.
[150] Okano T，Kobayashi T，Konishi H，et al. Tetrahedron Lett，1982，23：4967-4968.
[151] Ahn H S，Han S H，Uhm S J，et al. J Mol Catal A：Chem，1999，144：295-306.
[152] Rosales M，Arrieta F，Baricelli P，et al. Catal Lett，2008，126：367-370.
[153] Makado G，Morimoto T，Sugimoto Y，et al. Adv Synth Catal，2010，352：299-304.
[154] Morimoto T，Fuji T，Miyoshi K，et al. Org Biomol Chem，2015，13：4632-4636.
[155] Airiau E，Gerard N，Mann A，et al. Synlett，2011，2：199-202.
[156] Uhlemann M，Doerfelt S，Börner A. Tetrahedron Lett，2013，54：2209-2211.
[157] Fuji K，Morimoto T，Tsutsumi K，et al. Chem Commun，2005，26：3295-3297.
[158] Ren H，Wulff W D. Org Lett，2013，15：242-245.
[159] Tominaga K I，Sasaki Y，Hagihara K，et al. Chem Lett，1994，23：1391-1394.
[160] Tsuchiya K，Huang J D，Tominaga K I. ACS Catal，2013，3：2865-2868.
[161] Haukka M，Venäläinen T，Kallinen M，et al. J Mol Catal A：Chem，1998，136：127-134.
[162] Luukkanen S，Haukka M，Kallinen M，et al. Catal Lett，2000，70：123-125.
[163] Moreno A，Haukka M，Venäläinen T，et al. Catal Lett，2004，96：153-155.
[164] Tominaga K I，Sasaki Y. Catal Commun，2000，1：1-3.
[165] Jääskeläinen S，Haukka M. Appl Catal A：Gen，2003，247：95-100.
[166] Fujita S I，Okamura S，Akiyama Y，et al. Int J Mol Sci，2007，8：749-759.
[167] Kontkanen M L，Oresmaa L，Moreno A，et al. Appl Catal A：Gen，2009，365：130-134.
[168] Liu Q，Wu L，Fleischer I，et al. Chem Eur J，2014，20：6888-6894.
[169] Ren X，Zheng Z，Zhang L，et al. Angew Chem Int Ed，2017，56：310-313.
[170] Shiizaki S，Nagashima I，Matsumura Y，et al. Catal Lett，1998，56：227-230.
[171] Yamada Y，Tsung C K，Huang W，et al. Nat Chem，2011，3：372-376.
[172] Serrano-Ruiz J C，Luque R，Sepúlveda-Escribano A. Chem Soc Rev，2011，40：5266-5281.
[173] Olsen E P K，Madsen R. Chem Eur J，2012，18：16023-16029.
[174] Verendel J J，Nordlund M，Anderson P G. ChemSusChem，2013，6：426-429.
[175] Christensen S H，Olsen E P K，Rosenbaum J，et al. Org Biomol Chem，2015，13：938-945.
[176] El Ali B，Vasapollo G，Alper H. J Mol Catal A：Chem，1996，112：195-201.
[177] Simonato J P，Walter T，Métivier P. J Mol Catal A：Chem，2001，171：91-94.
[178] Ren W，Chang W，Dai J，et al. J Am Chem Soc，2016，138：14864.
[179] Lee J S，Kim J C，Kim Y G. Appl Catal，1990，57：1-30.
[180] Jenner G，Nahmed E M，Libs-Konrath S. J Mol Catal，1991，64：337-347.
[181] Karakhanov E，Maksimov A，Kardasheva Y，et al. Catal Sci Technol，2014，4：540-547.
[182] Waizumi N，Itoh T，Fukuyama T. J Am Chem Soc，2000，122：7825-7826.
[183] Hagiwara H，Kobayashi K，Miya S，et al. Org Lett，2001，3：251-254.
[184] Poos G I，Arth G E，Beyler R E，et al. J Am Chem Soc，1953，75：422-429.
[185] Collins J C，Hess W W，Frank F J. Tetrahedron Lett，1968，9：3363-3366.
[186] Corey E J，Suggs J W. Tetrahedron Lett，1975，16：2647-2650.

[187] Luzzio F A，Guziec F S. Org Prep Proced Int，1988，20：533-584.
[188] Chênevert R，Courchesne G，Caron D. Tetrahedron：Asymmetry，2003，14：2567-2571.
[189] Bovicelli P，Lupattelli P，Sanetti A，et al. Tetrahedron Lett，1994，35：8477-8480.
[190] Gilow H M，Jones G. Org Synth，1984，62：111.
[191] Paquette L A，Heidelbaugh T M. Org Synth，1996，73：44.
[192] Mancuso A J，Huang S L，Swern D. J Org Chem，1978，43：2480-2482.
[193] Smith A B，Leenay T L，Liu H J，et al. Tetrahedron Lett，1988，29：49-52.
[194] Chadha N K，Batcho A D，Tang P C，et al. J Org Chem，1991，56：4714-4718.
[195] Stork G，Niu D，Fujimoto A，et al. J Am Chem Soc，2001，123：3239-3242.
[196] Tidwell T T. Synthesis，1990，1990：857-870.
[197] Sultane P R，Bielawski C W. J Org Chem，2017，82：1046-1052.
[198] Hirapara P，Riemer D，Hazra N，et al. Green Chem，2017，19：5356-5360.
[199] Riemer D，Mandaviya B，Schilling W，et al. ACS Catal，2018，8：3030-3034.
[200] Ley S V，Norman J，Griffith W P，et al. Synthesis，1994，1994：639-666.
[201] Gorini L，Caneschi A，Menichetti S. Synlett，2006，2006：948-950.
[202] Tojo G，Fernandez，Marcos I. Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones：A Guide to Current Common Practice. New York：Springer Science，2006.
[203] de Nooy A E J，Besemer A C，van Bekkum H. Synthesis，1996，1996：1153-1176.
[204] Bolm C，Fey T. Chem Commun，1999：1795-1796.
[205] Brunel D，Lentz P，Sutra P，et al. Stud Surf Sci Catal，1999，125：237-244.
[206] Dijksman A，Arends I W C E，Sheldon R A. Chem Commun，2000：271-272.
[207] Bäckvall J E. Modern Oxidation Methods. Weinheim：Wiley-VCH，2004.
[208] Schilling W，Riemer D，Zhang Y，et al. ACS Catal，2018，8：5425-5430.
[209] Uma R，Crevisy C，Gree R. Chem Rev，2003，103：27-51.
[210] Xiao F，Shuai Q，Zhao F，et al. Org Lett，2011，13：1614-1617.
[211] Kishore R，Kantam M L，Yadav J，et al. J Mol Catal A：Chem，2013，379：213-218.
[212] Wu X F. Chem-Eur J，2015，21：12252-12265.
[213] Liao J，Zhang Z，Tang X，et al. J Org Chem，2015，80：8903-8909.
[214] Cairns T L，Mckusick B C，Weinmayr V. J Am Chem Soc，1951，73：1270-1273.
[215] Nakanishi M，Bolm C. Adv Synth Catal，2007，349：861-864.
[216] Yi H，Bian C，Hu X，et al. Chem Commun，2015，51：14046-14049.
[217] Pandey G，Pal S，Laha R. Angew Chem Int Ed，2013，52：5146-5149.
[218] Retcher B，Costa J S，Tang J，et al. J Mol Catal A：Chem，2008，286：1-5.
[219] Chen M S，White M C. Science，2007，318：783-787.
[220] Chen M S，White M C. Science，2010，327：566-571.
[221] Shen D，Miao C，Wang S，et al. Org Lett，2014，16：1108-1111.
[222] Qiu B，Xu D，Sun Q，et al. ACS Catal，2018，8：2479-2487.
[223] Wang W，Xu D，Sun Q，et al. Chem Asian J，2018，13：2458-2464.
[224] Feng J B，Wu X F. Appl Organomet Chem，2015，29：63-86.
[225] Guin S，Rout S K，Banerjee A，et al. Org Lett，2012，14：5294-5297.
[226] Lin R，Chen F，Jiao N. Org Lett，2012，14：4158-4161.

[227] Tsuji J. Synthesis，1984，1984：369-384.
[228] Jira R. Angew Chem Int Ed，2009，48：9034-9037.
[229] Dong J J，Browne W R，Feringa B L. Angew Chem Int Ed，2015，54：734-744.
[230] Takacs J，Jiang X T. Curr Org Chem，2003，7：369-396.
[231] Guo J，Teo P. Dalton Trans，2014，43：6952-6964.
[232] Liu B，Jin F，Wang T，et al. Angew Chem Int Ed，2017，56：12712-12717.
[233] Wang Z M，Sang X L，Che C M，et al. Tetrahedron Lett，2014，55：1736-1739.
[234] Shen Y M，Wang B，Shi Y. Angew Chem Int Ed，2006，45：1429-1432.
[235] Zhang G，Hu X，Chiang C W，et al. J Am Chem Soc，2016，138：12037-12040.
[236] Hintermann L，Labonne A. Synthesis，2007，2007：1121-1150.
[237] Trentin F，Chapman A M，Scarso A，et al. Adv Synth Catal，2012，354：1095-1104.
[238] Marion N，Ramon R S，Nolan S P. J Am Chem Soc，2009，131：448-449.
[239] Haak E，Bytschkov I，Doye S. Angew Chem Int Ed，1999，38：3389-3391.
[240] Shimada T，Yamamoto Y. J Am Chem Soc，2002，124：12670-12671.
[241] Clay J M，Vedejs E. J Am Chem Soc，2005，127：5766-5767.
[242] Khemnar A B，Bhanage B M. Eur J Org Chem，2014，2014：6746-6752.
[243] Khatun N，Banerjee A，Santra S K，et al. RSC Adv，2014，4：54532-54538.
[244] Dieter R K. Tetrahedron，1999，55：4177-4236.
[245] Coia N，Mokhtari N，Vasse J L，et al. Org Lett，2011，13：6292-6295.
[246] Kazmierski I，Bastienne M，Gosmini C，et al. J Org Chem，2004，69：936-942.
[247] Sherry B D，Furstner A. Acc Chem Res，2008，41：1500-1511.
[248] Johnson J B，Rovis T. Acc Chem Res，2008，41：327-338.
[249] Zhao W，Liu W. Chin J Org Chem，2015，35：55.
[250] Aidhen I，Balasubramaniam S. Synthesis，2008，23：3707-3738.
[251] Davies S G，Fletcher A M，Thomson J E. Chem Commun，2013，49：8586-8598.
[252] Xiao K J，Wang A E，Huang Y H，et al. Asian J Org Chem，2012，1：130-132.
[253] Bechara W S，Pelletier G，Charette A B. Nat Chem，2012，4：228.
[254] Bachmann W E，Boatner C H. J Am Chem Soc，1936，58：2097-2101.
[255] Yuan J，Wang J，Zhang G，et al. Chem Commun，2015，51：576-579.
[256] Tang S，Zeng L，Liu Y，et al. Angew Chem Int Ed，2015，54：15850-15853.
[257] Kianmehr E，Kazemi S，Foroumadi A. Tetrahedron，2014，70：349-354.
[258] Yan X B，Shen Y W，Chen D Q，et al. Tetrahedron，2014，70：7490-7495.
[259] Zhou B，Yang Y，Li Y. Chem Commun，2012，48：5163-5165.
[260] Yang Y，Zhou B，Li Y. Adv Synth Catal，2012，354：2916-2920.
[261] Lee H，Yi C S. Eur J Org Chem，2015：1899-1904.
[262] Tang B X，Song R J，Wu C Y，et al. J Am Chem Soc，2010，132：8900-8902.
[263] Wang P，Rao H，Hua R，et al. Org Lett，2012，14：902-905.
[264] Manna S K，Manda S L K，Panda G. Tetrahedron Lett，2014，55：5759-5763.
[265] Shi Z，Glorius F. Chem Sci，2013，4：829-833.
[266] Rao H，Ma X，Liu Q，et al. Adv Synth Catal，2013，355：2191-2196.
[267] Huang Y C，Majumdar K K，Cheng C H. J Org Chem，2002，67：1682-1684.

[268] Hsieh J C，Chen Y C，Cheng A Y，et al. Org Lett，2012，14：1282-1285.
[269] Moragas T，Correa A，Martin R. Chem Eur J，2014，20：8242-8258.
[270] Jia X，Zhang X，Qian Q，et al. Chem Commun，2015，51：10302-10305.
[271] Yin H，Zhao C，You H，et al. Chem Commun，2012，48：7034-7036.
[272] Cherney A H，Kadunce N T，Reisman S E. J Am Chem Soc，2013，135：7442-7445.
[273] Zhao C，Jia X，Wang X，et al. J Am Chem Soc，2014，136：17645-17651.
[274] Joe C L，Doyle A G. Angew Chem Int Ed，2016，55：4040-4043.
[275] Le C C，Macmillan D W. J Am Chem Soc，2015，137：11938-11941.
[276] Kochi T，Tazawa A，Honda K，et al. Chem Lett，2011，40：1018-1020.
[277] Amani J，Sodagar E，Molander G A. Org Lett，2016，18：732-735.
[278] Kornblum N，Powers J W，Anderson G J，et al. J Am Chem Soc，1957，79：6562.
[279] Zhang G，Sun S，Yang F，et al. Adv Synth Catal，2015，357：443-450.
[280] Behera A，Ali W，Guin S，et al. RSC Adv，2015，5：33334-33338.
[281] Jürs S，Thiem J. Tetrahedron：Asymmetry，2005，16：1631-1638.
[282] Korner M，Hiersemann M. Org Lett，2007，9：4979-4982.
[283] Han S，Sharma S，Park J，et al. J Org Chem，2014，79：275-284.
[284] Noland W E. Chem Rev，1955，55：137-155.
[285] Burés J，Vilarrasa J. Tetrahedron Lett，2008，49：441-444.
[286] Hwu J R. J Org Chem，1983，48：4432-4433.
[287] Brennfuhrer A，Neumann H，Beller M. Angew Chem Int Ed，2009，48：4114-4133.
[288] Wu X F，Neumann H，Beller M. Chem Soc Rev，2011，40：4986-5009.
[289] Liu J，Wei Z，Jiao H，et al. ACS Cent Sci，2018，4：30-38.
[290] Liu J，Li H，Duhren R，et al. Angew Chem Int Ed，2017，56：11976-11980.
[291] Harada Y，Nakanishi J，Fujihara H，et al. J Am Chem Soc，2007，129：5766-5771.
[292] Li X，Huang S，Schienebeck C M，et al. Org Lett，2012，14：1584-1587.
[293] Shaw M H，Mccreanor N G，Whittingham W G，et al . J Am Chem Soc，2015，137：463-468.
[294] Li Y，Hu Y，Wu X F. Chem Soc Rev，2018，47：172-194.
[295] Brunet J J，Taillefer M. J Organomet Chem，1990，384：193-197.
[296] Brunet J J，El Zaizi A. J Organomet Chem，1995，486：275-277.
[297] Devasagayaraj A，Knochel P. Tetrahedron Lett，1995，36：8411-8414.
[298] Kang S K，Ryu H C，Choi S C. Synth Commun，2001，31：1035-1039.
[299] Liu Q，Zhang H，Lei A. Angew Chem Int Ed，2011，50：10788-10799.
[300] Wu X F，Neumann H，Beller M. Chem Asian J，2012，7：282-285.
[301] Zhang H，Shi R，Gan P，et al. Angew Chem Int Ed，2012，51：5204-5207.
[302] Brunet J J，Chauvin R. Chem Soc Rev，1995，24：89-95.
[303] Ryu I，Kusano K，Yamazaki H，et al. J Org Chem，1991，56：5003-5005.
[304] Fusano A，Fukuyama T，Nishitani S，et al. Org Lett，2010，12：2410-2413.
[305] Sumino S，Ui T，Ryu I. Org Lett，2013，15：3142-3145.
[306] Sumino S，Fusano A，Fukuyama T，et al. Acc Chem Res，2014，47：1563-1574.
[307] Morimoto T，Kakiuchi K. Angew Chem Int Ed，2004，43：5580-5588.
[308] Gautam P，Bhanage B M. Catal Sci Technol，2015，5：4663-4702.

[309] Jiang L B，Qi X，Wu X F. Tetrahedron Lett，2016，57：3368-3370.
[310] Qi X，Jiang L B，Li C L，et al. Chem Asian J，2015，10：1870-1873.
[311] Qi X，Jiang L B，Li H P，et al. Chem Eur J，2015，21：17650-17656.
[312] Li C L，Zhang W Q，Qi X，et al. J Organomet Chem，2017，838：9-11.
[313] Wu F P，Peng J B，Qi X，et al. ChemCatChem，2018，10：173-177.
[314] Friis S D，Lindhardt A T，Skrydstrup T. Acc Chem Res，2016，49：594-605.
[315] Friis S D，Taaning R H，Lindhardt A T，et al. J Am Chem Soc，2011，133：18114-18117.
[316] Lian Z，Nielsen D U，Lindhardt A T，et al. Nat Commun，2016，7：13782.
[317] Sharma P，Rohilla S，Jain N. J Org Chem，2017，82：1105-1113.
[318] Rérat A，Michon C，Agbossou-Niedercorn F，et al. Eur J Org Chem，2016，2016：4554-4560.
[319] Li Y，Tu D H，Wang B，et al. Org Chem Front，2017，4：569-572.
[320] Vavasori A，Ronchin L. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Hoboken：John Wiley & Sons，Inc.，2017.
[321] Drent E，Budzelaar P H M. Chem Rev，1996，96：663-682.
[322] Vavasori A，Toniolo L，Cavinato G. J Mol Catal A：Chem，2004，215：63-72.
[323] Murtuza S，Harkins S B，Sen A. Macromolecules，1999，32：8697-8702.
[324] Bauer W. Methacrylic Acid and Derivatives. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim：Wiley-VCH，2011.
[325] Nagai K. Appl Catal，2001，221：367-377.
[326] Cavinato G，Toniolo L，Vavasori A. Top Organomet Chem，2006，18：125-164.
[327] Cavinato G，Toniolo L. Molecules，2014，19：15116-15161.
[328] Clegg W，Eastham G R，Elsegood M R J，et al. Chem Commun，1999：1877-1878.
[329] Tooze R P，Eastham G R，Wang X L，et al. Process for the carbonylation of ethylene and stable catalyst system containing bidentate phosphine compounds for use therein：96/19434. 1996-06-27.
[330] Eastham G R，Heaton B T，Iggo J A，et al. Chem Commun，2000，7：609-610.
[331] Clegg W，Eastham G R，Elsegood M R J，et al. Organometallics，2002，21：1832-1840.
[332] Eastham G R，Tooze R P，Kilner M，et al. J Chem Soc Dalton Trans，2002，8：1613-1617.
[333] Clegg W，Eastham G R，Elsegood M R J，et al. J Chem Soc Dalton Trans，2002，17：3300-3308.
[334] Fanjul T，Eastham G，Haddow M F，et al. Catal Sci Technol，2012，2：937-950.
[335] Fanjul T，Eastham G，Floure J，et al. Dalton Trans，2013，42：100-115.
[336] Butler I R，Baker P K，Eastham G R. Inorg Chem Commun，2004，7：1049-1052.
[337] Dong K，Sang R，Fang X，et al. Angew Chem Int Ed，2017，56：5267-5271.
[338] Dong K，Sang R，Wei Z，et al. Chem Sci，2018，9：2510-2516.
[339] Ebata S，Hirayama H，Higuchi H，et al. Process for producing manganese dioxide catalyst for the hydration reaction of cyanohydrins：412310. 1991-02-13.
[340] Ebata S，Hirayama H，Uchiyama T. Process for production of alpha-hydroxycarboxylic acid amide：418512. 1991-03-27.
[341] Buckl K，Meiswinkel A. Propyne. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim：Wiley-VCH，2012.
[342] Keijsper J，Arnoldy P，Doyle M J，et al. Recl Trav Chim Phys-Bas，1996，115：248-255.
[343] Drent E，Arnoldy P，Budzelaar P H. J Organometal Chem，1994，475：57-63.
[344] Drent E. Process for the carbonylation of acetylenically unsaturated compounds：186228. 1986-07-02.
[345] Qi H，Huang Z，Wang M，et al. J Catal，2018，363：63-68.

[346] Crawford L，Cole-Hamilton D J，Drent E，et al. Chem Eur J，2014，20：13923-13926.
[347] Crawford L，Cole-Hamilton D J，Bühl M. Organometallics，2015，34：438-449.
[348] Ahmad S，Lockett A，Shuttleworth T A，et al. Phys Chem Chem Phys，2019，21：8543-8552.
[349] Yamamatsu S，Yamaguchi T. Process for producing methacrylic acid and methacrolein：90-14，325. 1990-11-29.
[350] Nagai K，Nagaoka Y，Sato H，et al. Process for producing methacrylic acid and methacrolein by catalytic oxidation of isobutane：418657. 1991-03-27.
[351] Strieematter H，Hildbrand S，Pollak P，et al. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim：Wiley-VCH，2012.
[352] Wender I，Sternberg H W，Orchin M. J Am Chem Soc，1952，74：1216-1219.
[353] Sternberg H W，Wender I，Friedel R A，et al. J Am Chem Soc，1953，75：2717-2720.
[354] Bonnet M C，Dumoulin M，Tkatchenko I. C R Acad Sci Paris Serie II C，1999，2：283-288.
[355] Heck R F，Breslow D S. J Am Chem Soc，1962，84：2499-2502.
[356] Galamb V，Palyi G，Boese R，et al. Organometallic，1987，6：861-867.
[357] Galamb V，Palyi G，Cser F，et al. J Organometallic Chem，1981，209：183-195.
[358] Francalanci F，Gardano A，Abis L，et al. J Organometallic Chem，1983，251：C5-C8.
[359] Vlaic G，Bart J C J，Fóa M，et al. J Organometallic Chem，1985，287：369-375.
[360] Foa M，Francalanci F. J Mol Catal，1987，41：89-107.
[361] Ramirez-Vega F，Laurent P，Clkment J C，et al. J Mol Catal A：Chem，1995，96：15-20.
[362] Hebrard F，Kalck P. Chem Rev，2009，109：4272-4282.
[363] Kantam M L，Reddy P N，Choudary B M. Synth Commun，1990，20：2631-2640.
[364] Hu J，Zhang Q，Guan Z，et al. ChemCatChem，2012，4：1776-1782.
[365] Gobölös S，Tálas E，Margitfalvi J. Stud Surf Sci Catal，1988，41：337-344.
[366] Weston W S，Gash R C，Cole-Hamilton D J. J Chem Soc Chem Comun，1994，6：745-746.
[367] Weston W S，Cole-Hamilton D J. Inorg Chim Acta，1998，280：99-117.
[368] Suisse P，Pellegrini S，Castanet Y，et al. J Chem Soc Chem Commun，1995，8：847-848.
[369] Denise B，Navarre D，Rudler H，et al. J Organometailic Chem，1989，375：273-289.
[370] Nishimura K，Furusaki S，Shiomi Y，et al. Process for preparing diesters of malonic acid：0006611. 1980-01-09.
[371] Tuba R，Ungváry F. J Mol Catal A：Chem，2003，203：59-67.
[372] Tuba R，Fördós E，Ungváry F. J Mol Catal A：Chem，2005，236：113-118.
[373] Kégl T，Ungváry F. J Organometallic Chem，2007，692：1825-1833.
[374] Fördös E，Ungváry N，Kégl T. Inorg Chim Acta，2008，361：1832-1842.
[375] Fördös E，Ungváry N，Kégl T，et al. Eur J Inorg Chem，2006，1875-1880.
[376] Ungváry N，Förds E，Kégl T. Inorg Chim Acta，2010，363：2016-2028.
[377] Wang Z，Xu Z，Peng S，et al. Chin J Chem，2017，35：759-768.
[378] 房金刚，许根慧. 化学推进剂与高分子材料，2004，2：18-21.
[379] Fenton D M，Steinwand P J. J Org Chem，1974，39：701-704.
[380] Fenton D M，Steinwand P J. Preparation of oxalates:3393136. 1968-07-16.
[381] Song H，Jin R，Kang M，et al. Chin J Catal，2013，34：1035-1050.
[382] Uchiumi S，Ataka K，Matsuzaki T. J Organomet Chem，1999，576：279-289.
[383] Xu Z N，Sun J，Lin C S，et al. ACS Catal，2013，3：118-122.
[384] Peng S Y，Xu Z N，Chen Q S，et al. Chem Commun，2013，49：5718-5720.

[385] Peng S Y，Xu Z N，Chen Q S，et al. ACS Catal，2015，5：4410-4417.
[386] Ji Y，Liu G，Li W，et al. J Mol Catal A：Chem，2009，314：63-70.
[387] Rong L，Xu Z，Sun J，et al. J Energy Chem，2018，27：238-242.
[388] Indu B，Ernst W R，Gelbaum L T. Ind Eng Chem Res，1993，32：981-985.
[389] Iwase Y，Kobayashi T，Inazu K，et al. Catal Lett，2007，118：146-150.
[390] Di Girolamo M，Marchionna M. J Mol Catal A：Chem，2001，177：33-40.
[391] Di Girolamo M，Lami M，Marchionna M，et al. Catal Lett，1996，38：127-131.
[392] Wu J B，Wu Z W，Wang R Y，et al. J Fuel Chem Technol，2015，43：816-828.
[393] Zhou S Z. Chem Technol Market，2003，2：13-18.
[394] Sodesawa T，Nagacho M，Onodera A，et al. J Catal，1986，102：460-463.
[395] Wang Y Q，Ruan G，Han S. React Kinet Catal Lett，1996，67：305-310.
[396] Sodesawa T. React Kinet Catal Lett，1986，32：63-69.
[397] Chung M J，Moon D J，Park K Y，et al. J Catal，1992，136：609-612.
[398] Wang H B，Wu J，Geng C J，et al. Nat Gas Ind，2006，31：9-13.
[399] Tonner S P，Trimm D L，Wainwright M S，et al. Ind Eng Chem Res，1984，23：384-388.
[400] 李德宝，陈从标，肖勇. 一种合成甲酸甲酯的催化剂及制备方法和应用: 102600847A. 2012-01-19.
[401] Sato S，Iijima M，Nakayama T，et al. J Catal，1997，169：447-454.
[402] Valente N G，Arrua L A，Cadus L E. Appl Catal A：Gen，2001，205：201-214.
[403] Tronconi E，Elmi A S，Ferlazzo N，et al. Ind Eng Chem Res，1987，26：1269-1275.
[404] Liu J L，Zhan E S，Cai W J，et al. Catal Lett，2007，120：274-280.
[405] Wang C T，Willey R J. J Catal，2001，202：211-219.
[406] Li W Z，Liu H C，Iglesia E. J Phys Chem B，2006，110：23337-23342.
[407] Zhang Q F，Li Y K，Zhang L，et al. Green Chem，2014，16：2992-2996.
[408] Li Z W，Xu J L，Gu X H，et al. ChemCatChem，2013，5：1705-1708.
[409] Wojcieszak R，Gaigneaux E M，Ruiz P. ChemCatChem，2013，5，339-348.
[410] Merte L R，Ahmadi M，Behafarid F，et al. ACS Catal，3013，3：1460-1468.
[411] Wittstock A，Zielasek V，Biener J，et al. Science，2010，327：319-322.
[412] Wang R，Wu Z，Chen C，et al. Chem Commun，2013，49：8250-8252.
[413] Ai M. J Catal，1982，77：279-288.
[414] Chen W L，Liu H C. Chin Sci Bull，2015，60：1502-1512.
[415] Keim W，Berger M，Schlupp J. J Catal，1980，61：359-365.
[416] Yang Y C，Liu X Q，Chen W K，et al. Sci Technol Chem Ind，2002，10：1-5.
[417] Zhao H J，Lin M G，Fang K G，et al. Petrochem Technol，2015，44：572-580.
[418] Kolomnikov I S，Lobeeva T S，Vol'pin M E. Izv Akad Nauk SSSR Ser Khim，1972：2329.
[419] Jessop P G，Hsiao Y，Ikariya T，et al. J Chem Soc Chem Commun，1995，6：707-708.
[420] Kröcher O，Köppel R A，Baiker A. Chem Commun，1997，5：453-454.
[421] Yadav M，Linehan J C，Karkamkar A J，et al. Inorg Chem，2014，53：9849-9854.
[422] Evans G O，Newell C J. Inorg Chim Acta，1978，31：L387-L389.
[423] Federsel C，Boddien A，Jackstell R，et al. Angew Chem Int Ed，2010，49：9777-9780.
[424] Ziebart C，Federsel C，Anbarasan P，et al. J Am Chem Soc，2012，134：20701-20704.
[425] Federsel C，Ziebart C，Jackstell R，et al. Chem Eur J，2012，18：72-75.

[426] Yu K M K，Yeung C M Y，Tsang S C. J Am Chem Soc，2007，129：6360-6361.
[427] Selva M，Perosa A，Rodríguez-Padrón D，et al. ACS Sustainable Chem Eng，2019，7：6471-6479.
[428] Keller N，Rebmann G，Keller V. J Mol Catal A：Chem，2010，317：1-18.
[429] Buysch H J. Carbonic Esters. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim：Wiley-VCH，2000.
[430] Tan H Z，Wang Z Q，Xu Z N，et al. Catal Today，2018，316：2-12.
[431] Ono Y. Appl Catal A：Gen，1997，155：133-166.
[432] Tamboli A H，Chaugule A A，Kim H. Chem Eng J，2017，323：530-544.
[433] North M，Pasquale R，Young C. Green Chem，2010，12：1514-1539.
[434] Martín C，Fiorani G，Kleij A W. ACS Catal，2015，5：1353-1370.
[435] Peng W，Zhao N，Xiao F，et al. Pure Appl Chem，2012，84：603-620.
[436] Sakakura T，Kohno K. Chem Commun，2009，11：1312-1330.
[437] Shukla K，Srivastava V C. Catal Rev，2017，59：1-43.
[438] Romano U，Tesel R，Mauri M M，et al. Ind Eng Chem Prod Res Dev，1980，19：396-403.
[439] Romano U，Tesel R，Cipriani G，et al. Method for the preparation of esters of carbonic acid: 4218391. 1980-08-19.
[440] Pacheco M A，Marshall C L. Energy Fuels，1997，11：2-29.
[441] Lv D M，Xu Z N，Peng S Y，et al. Catal Sci Technol，2015，5：3333-3339.
[442] Wang S P，Li W，Dong Y Y. Chin Chem Lett，2015，26：1359-1363.
[443] Tan H Z，Wang Z Q，Xu Z N，et al. Catal Sci Technol，2017，7：3785-3790.
[444] Tan H Z，Chen Z N，Xu Z N，et al. ACS Catal，2019，9：3595-3603.
[445] Newman M S，Addor R W. J Am Chem Soc，1953，75：1263-1264.
[446] Langer R，Wagner P，Grziniaet H，et al. Process for producing vinylene carbonate：1881973. 2008-01-30.
[447] Abts G，Eckel T，Wehrmann R. Polycarbonates. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim：Wiley-VCH，2014.
[448] Wang Y，Darensbourg D J. Coord Chem Rev，2018，372：85-100.
[449] Inoue S，Koinuma H，Tsuruta T. J Polym Sci B，1969，7：287-292.
[450] Inoue S，Koinuma H，Tsuruta T. Makromol Chem，1969，130：210-220.
[451] Aida T，Ishikawa M，Inoue S. Macromolecules，1986，19：8-13.
[452] Li C L，Sablong R J，Koning C E. Angew Chem Int Ed，2016，55：11572-11576.
[453] Miltenbergeer K. Hydroxycarboxylic Acids，Aliphatic. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim：Wiley-VCH，2012.
[454] Schwarz W，Schossig J，Rossbacher R，et al. Butyrolactone. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry，Weinheim：Wiley-VCH，2012.
[455] Huber G W，Corma A. Angew Chem Int Ed，2007，46：7184-7201.
[456] Bond J Q，Alonso D M，Wang D，et al. Science，327：1110-1114.
[457] Savage N. Nature，2011，474：S9-S11.
[458] Loder D J. Process for manufacture of glycolic acid: 2152852. 1939-04-04.
[459] Scharbert B，Babusiaux P. Electrochemical process for reducing oxalic acid to glyoxylic acid: 5395488. 1993-03-07.
[460] 刘建华，陈静. 化学进展，2004，16：989-999.
[461] Fan Q，Liu J，Chen J，et al. Chin J Catal，2012，33：1435-1447.
[462] Liu J，Wu H，Xu L，et al. J Mol Catal A：Chem，2007，269：97-103.
[463] Liu J，Chen J，Xia C. J Mol Catal A：Chem，2006，250：232-236.

[464] Kim H S，Bae J Y，Lee J S，et al. Appl Catal A：Gen，2006，301：75-78.
[465] Guo Z，Wang H，Lv Z，et al. J Organometallic Chem，2011，696：3668-3672.
[466] Zhang W，Han F，Tong J，et al. Chin J Catal，2017，38：805-812.
[467] Deng F G，Hu B，Sun W，et al. Dalton Trans，2007，38：4262-4267.
[468] Denmark S E，Ahmad M. J Org Chem，2007，72：9630-9634.
[469] Drent E，Kragtwijk E. Carbonylation of epoxides：577 206. 1994-01-05.
[470] Getzler Y D Y L，Mahadevan V，Lobkovsky E B. J Am Chem Soc，2002，124：1174-1175.
[471] Schmidt J A R，Lobkovsky E B，Coates G W. J Am Chem Soc，2005，127：11426-11435.
[472] Rowley J M，Lobkovsky E B，Coates G W. J Am Chem Soc，2007，129：4948-4960.
[473] Vishnyakova T P，Golubeva I A，Glebova E V. Russ Chem Rev，1985，54：249-261.
[474] 薛燕，吴思忠，彭爱东，等. 有机化学，2002，22：529-535.
[475] 石峰，周瀚成，陈楠，等. 化学进展，2004，6：940-947.
[476] Babad H，Zeiler A G. Chem Rev，1973，73：75-91.
[477] Zhang C，Wang W K，He T. Synthesis，2012，44：3006-3014.
[478] Marinescu L，Thinggaard J，Thomsen I B，et al. J Org Chem，2003，68：9453-9455.
[479] Lebel H，Leogane O. Org Lett，2006，8：5717-5720.
[480] Song S，Feng P，Zou M，et al. Chin J Chem，2017，35：845-848.
[481] Kulkarni A R，Garai S，Thakur G A. J Org Chem，2017，82：992.
[482] Li X Q，Wang W K，Han Y X，et al. Adv Synth Catal，2010，352：2588-2598.
[483] La Monica G，Cenini S. J Organomet Chem，1981，216：C35-C37.
[484] Carnaroglio D，Martina K，Palmisano G，et al. Beilstein J Org Chem，2013，9：2378-2386.
[485] Moon S Y，Kim U B，Sung D B，et al. J Org Chem，2015，80：1856-1865.
[486] Jew S S，Park H G，Kang M H，et al. Arch Pharm Res，1992，15：333-335.
[487] Park M S，Choi C U. Arch Pharm Res，1993，16：152-154.
[488] Landsberg D，Kalesse M. Synlett，2010，7：1104-1106.
[489] Liu P，Wang Z，Hu X. Eur J Org Chem，2012，10：1994-2000.
[490] Fujisaki S，Tomiyasu K，Nishida A，et al. Bull Chem Soc Jpn，1988，61：1401-1403.
[491] Rand L，Dolinski R J. J Org Chem，1965，30：48-49.
[492] Pihuleac J，Bauer L. Synthesis，1989，1：61-64.
[493] Hamon F，Prie G，Lecornue F，et al. Tetrahedron Lett，2009，50：6800-6802.
[494] Yadav D K，Yadav A K，Yadav L D S，et al. Tetrahedron Lett，2012，53：2890-2893.
[495] Yadav A K，Srivastava V P，Yadav L D S. RSC Adv，2014，4：24498-24503.
[496] Viana G M，Aguiar L C D S，Ferrao J D A，et al. Tetrahedron Lett，2013，54：936-940.
[497] Mohammadpoor-Baltork I，Sadeghi M M，Esmayilpour K. Synth Commun，2003，33：953-959.
[498] Khajavi M S，Dakamin M G，Hazarkhani H，et al. Iran J Chem Chem Eng，2000，19：24-28.
[499] Li Z，Wang Z Y，Zhu W，et al. Synth Commun，2005，35：2325-2331.
[500] Pasha M A，Jayashankara V P. Synth Commun，2006，36：1787-1793.
[501] Arefi M，Heydari A. RSC Adv，2016，6：24684-24689.
[502] Zhang M，Imm S，Baehn S，et al. Angew Chem Int Ed，2012，51：3905-3909.
[503] Patel K P，Gayakwad E M，Patil V V，et al. Adv Synth Catal，2019，361：2107-2116.
[504] Inaloo I D，Majnooni S，Esmaeilpour M. Eur J Org Chem，2018，26：3481-3488.

[505] Wagh G D，Pathare S P，Akamanchi K G. Chemistry Select，2018，3: 7049-7053.
[506] Hosseinzadeh R，Sarrafi Y，Aghili N. Chin Chem Lett，2010，21：1171-1174.
[507] Rekunge D S，Khatri C K，Chaturbhuj G U. Tetrahedron Lett，2017，58：4304-4307.
[508] Artamkina G A，Sergeev A G，Beletskaya I P. Tetrahedron Lett，2001，42：4381-4384.
[509] Artamkina G A，Sergeev A G，Beletskaya I P. Russ J Org Chem，2002，38：538-545.
[510] Hosseinzadeh R，Sarrafi Y，Mohadjerani M，et al. Tetrahedron Lett，2008，49：840-843.
[511] Gavade S，Shingare M，Mane D. Bull Korean Chem Soc，2011，32：4167-4170.
[512] Nasrollahzadeh M，Enayati M，Khalaj M. RSC Adv，2014，4：26264-26270.
[513] Vauthey I，Valot F，Gozzi C，et al. Tetrahedron Lett，2000，41：6347-6350.
[514] Rekha M，Nagaraju N. Ceram Trans，2012，233: 159-168.
[515] Ying A，Hou H，Liu S，et al. ACS Sustainable Chem Eng，2016，4：625-632.
[516] Dindarloo I，Majnooni S. ChemistrySelect，2019，4：7811-7817.
[517] Kim S H，Hong S H. Org Lett，2016，18：212-215.
[518] Lane E，Hazari N，Bernskoetter W H. Chem Sci，2018，9：4003-4008.
[519] Kotachi S，Tsuji Y，Kondo T，et al. J Chem Soc，Chem Commun，1990：549-550.
[520] Kondo T，Kotachi S，Tsuji Y，et al. Organometallics，1997，16：2562-2570.
[521] Cao P，Huang X F，Ding H，et al. Chem Biodiversity，2007，4：881-886.
[522] Kumar G S，Kumar R A，Kumar P S，et al. Chem Commun，2013，49：6686-6688.
[523] Wang X，Lu S，Yu Z. Adv Synth Catal，2004，346：929-932.
[524] Wang X，Li P，Yuan X，et al. J Mol Catal A：Chem，2006，253：261-264.
[525] Yang Y，Lu S. Tetrahedron Lett，1999，40：4845-4846.
[526] Chen J，Ling G，Lu S. Tetrahedron，2003，59：8251-8256.
[527] Mei J，Yang Y，Xue Y，et al. J Mol Catal A：Chem，2003，191：135-139.
[528] Ling G，Chen J，Lu S. J Mol Catal A：Chem，2003，202：23-29.
[529] Chen J，Lu S. Appl Catal A：Gen，2004，261：199-203.
[530] Macho V，Králik M，Halmo F. J Mol Catal A：Chem，1996，109：119-125.
[531] Wang X，Li P，Yuan X，et al. J Mol Catal A：Chem，2006，255：25-27.
[532] Basu P，Riyajuddin S，Dey T K，et al. J Organomet Chem，2018，877：37-50.
[533] Shi F，Zhang Q，Gu Y，et al. Adv Synth Catal，2005，347：225-230.
[534] Dey T K，Ghosh K，Basu P，et al. New J Chem，2018，42：9168-9176.
[535] Giannoccaro P，Pannacciulli E. Inorg Chim Acta，1986，117：69-74.
[536] Chen L J，Mei F M，Li G X. React Kinet Catal Lett，2009，98：99-105.
[537] Franz R A，Applegath F. J Org Chem，1961，26：3304-3305.
[538] Franz R A，Applegath F，Morriss F V，et al. J Org Chem，1961，26：3309-3312.
[539] Mizuno T，Matsumoto M，Nishiguchi I，et al. Heteroat Chem，1993，4：455-458.
[540] Peng X，Li F，Xia C. Synlett，2006，8：1161-1164.
[541] Sonoda N，Yasuhara T，Kondo K，et al. J Am Chem Soc，1971，93：6344.
[542] Mizuno T，Nakai T，Mihara M. Synthesis，2010，24：4251-4255.
[543] Fujiwara S，Miyoshi N，Ogawa A，et al. J Phys Org Chem，1989，2：359-362.
[544] Sonoda N. Pure Appl Chem，1993，65：699-706.
[545] Tian F，Chen Y，Wang X，et al. J Chem，2015：1-6.

[546] Kim H S，Kim Y J，Lee H，et al. Angew Chem Int Ed，2002，41：4300-4303.
[547] Kambe N，Kondo K，Ishii H，et al. Angew Chem Int Ed，1979，18：547-548.
[548] Kambe N，Kondo K，Ishii H，et al. Bull Chem Soc Jpn，1981，54：1460-1464.
[549] Gabriele B，Salerno G，Mancuso R，et al. J Org Chem，2004，69：4741-4750.
[550] Gabriele B，Mancuso R，Salerno G，et al. Chem Commun，2003，4：486-487.
[551] Mancuso R，Raut D S，Della Ca′ N，et al. ChemSusChem，2015，8：2204-2211.
[552] Ferretti F，Barraco E，Gatti C，et al. J Catal，2019，369：257-266.
[553] Zheng S，Peng X，Liu J，et al. Helv Chim Acta，2007，90：1471-1476.
[554] Zheng S Z，Peng X G，Liu J M，et al. Chin J Chem，2007，25：1065-1068.
[555] Shi F，Deng Y，Sima T，et al. Tetrahedron Lett，2001，42：2161-2163.
[556] Liu S，Dai X，Wang H，et al. Green Chem，2019，21：4040-4045.
[557] Yang H Z，Deng Y Q. Acta Chim Sinica，2001，59：799-802.
[558] Yang H，Deng Y，Shi F. J Mol Catal A：Chem，2001，176：73-78.
[559] Chiarotto I，Feroci M. J Org Chem，2003，68：7137-7139.
[560] Prasad K V，Chaudhari R V. J Catal，1994，145：204-215.
[561] Giannoccaro P，de Giglio E，Gargano M，et al. J Mol Catal A：Chem，2000，157：131-141.
[562] 张庆华，石峰，邓友全. 催化学报，2004，25：607-610.
[563] Mulla S A R，Rode C V，Kelkar A A，et al. J Mol Catal A：Chem，1997，122：103-109.
[564] Shi F，Deng Y. J Catal，2002，211：548-551.
[565] Zhu B，Angelici R J. J Am Chem Soc，2006，128：14460-14461.
[566] Duan H，Zeng Y，Yao X，et al. Chem Mater，2017，29：3671-3677.
[567] Jin L，Weinberger D S，Melaimi M，et al. Angew Chem Int Ed，2014，53：9059-9063.
[568] Smirnova E S，Munozmolina J M，Johnson A，et al. Angew Chem Int Ed，2016，55：7487-7491.
[569] Zheng S，Li F，Liu J，et al. Tetrahedron Lett，2007，48：5883-5886.
[570] Casiello M，Iannone F，Cotugno P，et al. J Mol Catal A：Chem，2015，407：8-14.
[571] Orejon A，Castellanos A，Salagre P，et al. Can J Chem，2005，83：764-768.
[572] Saliu F，Putomatti B，Rindone B. Tetrahedron Lett，2012，53：3590-3593.
[573] Chen L J，Bao J，Mei F M，et al. Catal Commun，2008，9：658-663.
[574] Mccusker J E，Main A D，Johnson K S，et al. J Org Chem，2000，65：5216-5222.
[575] Mccusker J E，Qian F，McElwee-White L. J Mol Catal A：Chem，2000，159：11-17.
[576] Qian F，Mccusker J E，Zhang Y，et al. J Org Chem，2002，67：4086-4092.
[577] Zhang L，Darko A K，Johns J I，et al. Eur J Org Chem，2011，31：6261-6268.
[578] 何良年，等. 二氧化碳化学. 北京：科学出版社，2013.
[579] Nomura R，Hasegawa Y，Ishimoto M，et al. J Org Chem，1992，57：7339-7342.
[580] Shi F，Deng Y，Sima T，et al. Angew Chem Int Ed，2003，42：3257-3260.
[581] Kimura T，Kamata K，Mizuno N. Angew Chem Int Ed，2012，51：6700-6703.
[582] Ion A，Parvulescu V，Jacobs P，et al. Green Chem，2007，9：158-161.
[583] Nguyen D S，Cho J K，Shin S H，et al. ACS Sus Chem Eng，2016，4：451-460.
[584] Zhang R，Hua L，Guo L，et al. Chin J Chem，2013，31：381-387.
[585] Tamura M，Ito K，Nakagawa Y，et al. J Catal，2016，343：75-85.
[586] Shi F，Zhang Q，Ma Y，et al. J Am Chem Soc，2005，127：4182-4183.

[587] Fujita S I，Bhanage B M，Arai M. Chem Lett，2004，33：742-743.
[588] Jagtap S R，Patil Y P，Panda A G，et al. Synth Commun，2009，39：2093-2100.
[589] Liu J，Wang W，Liu H，et al. RSC Adv，2014，4：25983-52992.
[590] Saliu F，Rindone B. Tetrahedron Lett，2010，51：6301-6304.
[591] Ghosh A K，Brindisi M. J Med Chem，2015，58：2895-2940.
[592] Paul F. Coord Chem Rev，2000，203：269-323.
[593] 朱良天. 精细化学品大全. 杭州：浙江科学技术出版社，2000.
[594] Park M S，Choi C U. Arch Pharmacal Res，1993，16：152-154.
[595] Jew S S，Park H G，Park H J，et al. Tetrahedron Lett，1990，31：1559-1562.
[596] Dube P，Nathel N F F，Vetelino M，et al. Org Lett，2009，11：5622-5625.
[597] Vasantha B，Hemantha H P，Sureshbabu V V. Synthesis，2010，17：2990-2996.
[598] Kim J G，Jang D O. Tetrahedron Lett，2009，50：2688-2692.
[599] Inoue S，Shiota H，Fukumoto Y，et al. J Am Chem Soc，2009，131：6898-6899.
[600] Qin F，Li Q，Wang J，et al. Catal Lett，2008，126：419-425.
[601] Dou L，Zhao X，An H，et al. Ind Eng Chem Res，2013，52：4408-4413.
[602] Wang P，Ma Y，Liu S，et al. Green Chem，2015，17：3964-3971.
[603] 秦飞，李其峰，王军威，等. 精细化工，2008，25：825-828.
[604] Vauthey L，Valot F，Gozzi C，et al. Tetrahedron Lett，2000，41：6347-6350.
[605] Curini M，Epifano F，Maltese F，et al. Tetrahedron Lett，2002，43：4895-4897.
[606] Sarmah B，Srivastava R. Ind Eng Chem Res，2017，56：15017-15029.
[607] Zeng R，Bao L，Sheng H，et al. RSC Adv，2016，6：78576-78584.
[608] Chankeshwara S V，Chakraborti A K. Org Lett，2006，8：3259-3262.
[609] Stead D，Carbone G，O’brien P，et al. J Am Chem Soc，2010，132：7260-7261.
[610] Millet A，Larini P，Clot E，et al. Chem Sci，2013，4：2241-2247.
[611] Zhang X，Jing H. J Mol Catal A：Chem，2009，302：137-141.
[612] 张晓鹏，王平，李德胜，等. 化学通报，2012（4）：83-86.
[613] Wehman P，van Donge H M A，Hagos A，et al. J Organomet Chem，1997，535：183-193.
[614] Bontempi A，Alessio E，Chanos G，et al. J Mol Catal，1987，42：67-80.
[615] Ragaini F，Cognolato C，Gasperini M，et al. Angew Chem Int Ed，2003，42：2886-2889.
[616] Ragaini F，Gasperini M，Cenini S. Adv Synth Catal，2004，346：63-71.
[617] Shi F，He Y，Li D，et al. J Mol Catal A：Chem，2006，244：64-67.
[618] Yang Q，Robertson A，Alper H. Org Lett，2008，10：5079-5082.
[619] Liu C H，Cheng C H. J Organomet Chem，1991，420：119-123.
[620] Halligudi S B，Bhatt K N，Khan N H，et al. J Mol Catal，1992，72：139-142.
[621] Kim J H，Kim D W，Cheong M，et al. Bull Korean Chem Soc，2010，31：1621-1627.
[622] Mukherjee D K，Palit B K，Saha C R. J Mol Catal，1994，9：19-30.
[623] Watanabe Y，Tsuji Y，Suzuki N. Chem Lett，1982，11：105-106.
[624] Watanabe Y，Tsuji Y，Takeuchi R，et al. Bull Chem Soc Jpn，1983，56：3343-3348.
[625] Chen L J，Mei F M，Li G X，et al. Kinet Catal，2010，51：672-677.
[626] 张俊，李云平，赵邦屯. 化学学报，2012，70：35-38.
[627] Macho V，Harustiak M. J Mol Catal，1994，91：155-159.

[628] Zhang X，Jing H，Zhang G. Synth Commun，2010，40：1614-1624.
[629] Fukuoka S，Chono M，Kohno M. J Org Chem，1984，49：1458-1460.
[630] Pri-Bar L，Schwartz J. J Org Chem，1995，60：8124-8125.
[631] Shi F，Peng J，Deng Y. J Catal，2003，219：372-375.
[632] Shi F，Deng Y，Sima T，et al. J Catal，2001，203：525-528.
[633] Haktstock F W，Hekrington D G，Mcmahon L B. Tetrahedron Lett，1994，35：8761-8764.
[634] Iturmendi A，Iglesias M，Munarriz J，et al. Chem Commun，2017，53：404-407.
[635] Prasad K V，Chaudhari R V. J Catal，1994，145：204-215.
[636] Shi F，Deng Y. Chem Commun，2001：443-444.
[637] 石峰，邓友全，司马天龙，等. 高等学校化学学报，2001，22：1219-1221.
[638] Leung T W，Dombek B D. J Chem Soc，Chem Commun，1992，3：205-206.
[639] Maddinelli G，Nali M，Rindone B，et al. J Mol Catal，1987，39：71-77.
[640] Li G，Chen L，Bao J，et al. Appl Catal A：Gen，2008，346：134-139.
[641] Li C J，Mei F M，Li G X. Catal Commun，2009，10：981-985.
[642] Chen B，Chuang S S C. Green Chem，2003，5：484-489.
[643] Abla M，Choi J C，Sakakura T. Chem Commun，2001，21：2238-2239.
[644] Honda M，Sonehara S，Yasuda H，et al. Green Chem，2011，13：3406-3413.
[645] Tamura M，Miura A，Honda M，et al. ChemCatChem，2018，10：4835-4839.
[646] Shang J，Guo X，Li Z，et al. Green Chem，2016，18：3082-3088.
[647] Choi J C，Yuan H Y，Fukaya N，et al. Chem Asian J，2017，12：1297-1300.
[648] Zhang Q，Yuan H Y，Fukaya N，et al. Green Chem，2017，19：5614-5624.
[649] Zhang Q，Yuan H Y，Fukaya N，et al. ACS Sustainable Chem Eng，2018，6：6675-6681.
[650] Salvatore R N，Ledger J A，Jung K W. Tetrahedron Lett，2001，42：6023-6025.
[651] Riemer D，Hirapara P，Das S. ChemSusChem，2016，9：1916-1920.
[652] Dindarloo I，Majnooni S. New J Chem，2019，43：11275-11281.
[653] Blain M，Jean-Gérard L，Auvergne R，et al. Green Chem，2014，16：4286-4291.
[654] Guo W，Gonzalez-Fabra J，Bandeira N A G，et al. Angew Chem Int Ed，2015，54：11686-11690.

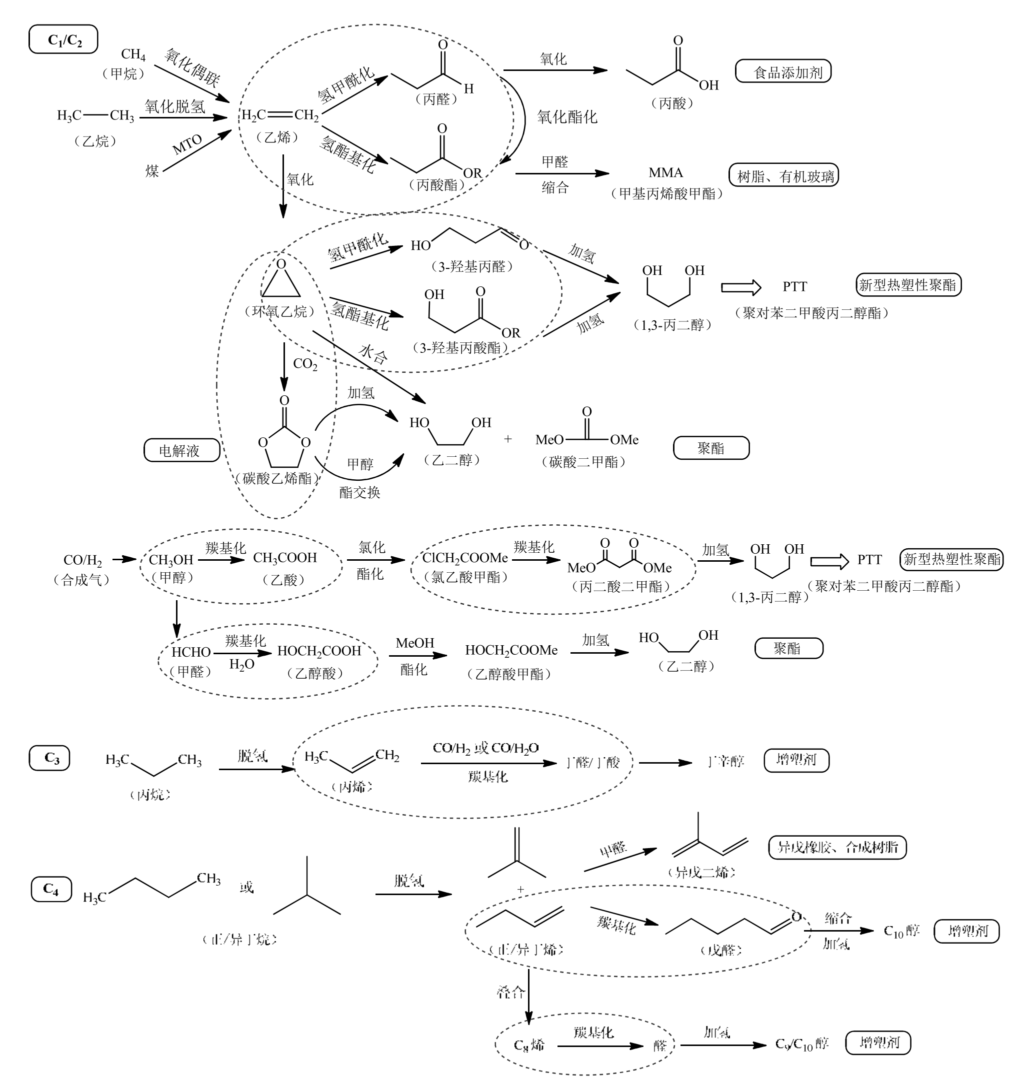
# 第　三　篇

# 引　　言

20 世纪以来，全球经济快速发展导致化石燃料消耗急剧增加、温室气体大量排放，全球气候问题日益严峻。为应对气候变暖这一全球性问题，许多国际组织、国家及地区都在积极寻求碳减排的途径与方法。2003 年，英国能源白皮书《我们能源的未来：创建低碳经济》，使“低碳经济”一词最早出现在了政府文件中。低碳经济包括低碳发展、低碳产业、低碳技术和低碳生活等经济形态，是指在不影响经济发展的前提下，通过技术创新和制度创新，降低能源和资源消耗，尽可能最大限度地减少温室气体和污染物的排放，促进人类的可持续发展。低碳经济的实质是提高能源利用效率和建立清洁能源结构问题。对于我国而言，发展低碳经济的主要内容还是要以传统产业的低碳化为主，低碳技术的发展是高碳产业低碳化发展和构造低碳产业的重要基础条件。

在人类社会发展的历史长河里，科技进步不断改变着人与自然的关系。人类的需求促进人对自然的认识，推动科技不断创新。历史上从木柴生物质到煤炭、从煤炭到石油再到天然气的能源转型都与科技进步紧密相关。当今的中国，经济高速发展，资源的可持续利用更加依赖于科学技术的进步。科学技术在提高资源利用率，寻找新的资源开发途径，减少资源消耗方面，正发挥着越来越重要的作用。在能源化工领域，通过催化的手段开发，利用和处理甲烷、甲醇、一氧化碳等 $C_1$ 资源，以及水、生物质和二氧化碳等可再生碳资源，达到制造新物质、消除污染以及提供清洁能源等目的，从而在技术层面实现“低碳经济”，彰显着科技进步对可持续发展的巨大促进作用。

$C_1$ 分子（如一氧化碳、二氧化碳、甲烷、甲醇、甲醛），生物质平台分子（如葡萄糖、木糖、果糖、甘油）以及简单烃类化合物（如以乙烷、丙烷、丁烷为代表的 $C_2$～$C_4$ 低碳烃分子）都是重要的低碳资源。这些结构相对简单的低碳分子经过一系列的化学转化可以构建出复杂大分子及众多化工产品，其终端产品覆盖了人类的衣、食、住、行。在下图所示 $C_1$～$C_4$ 低碳资源转化路径中，催化的身影无处不在，其中催化羰基化反应占据了半壁江山。




不饱和烃类化合物作为原料，与 CO、HY（Y = H、—OH、—OR、—$O_2CR$）在羰基金属配合物的催化作用下被活化而引入羰基和其他基团，是传统的羰基化反应，其通式为

$$\mathrm{>C{=}C<} + \mathrm{CO} + \mathrm{HY} \longrightarrow -\underset{\mathrm{H}}{\overset{|}{\underset{|}{\mathrm{C}}}}-\overset{|}{\underset{|}{\mathrm{C}}}-\underset{\mathrm{O}}{\underset{\|}{\mathrm{C}}}-\mathrm{Y}$$

当 Y 分别代表 H、—OH、—OR（R = 烷基）等时，该羰基化反应分别称为氢甲酰化反应、氢羧基化反应、氢酯基化反应等。氢甲酰化反应是德国科学家 Roelen 于 1938 年在研究 Fisher Tropsch（F-T）合成时偶然发现的，即在羰基钴催化下烯烃与合成气反应生成了醛，从此开辟了羰基研究领域的新纪元。羰基化反应因具

有“原子经济性”反应的高选择性和对环境友好而备受学术界及工业界关注。经过不断发展，羰基化反应类型逐渐增多，现在已经由最初的烃类化合物拓展到醇、酚、环氧化物、硝基化合物、胺类化合物、有机卤化物等。除了合成醇、醛、酸、酯外，也可以用来合成酸酐、酰胺、酮、内酯、醌等其他一系列含氧化合物。羰基合成技术已经成为 $C_1$ 化学化工与石油化工紧密结合的桥梁，为人们提供了制备多种含氧化合物的渠道，提供了日益丰富的高附加值产品。

本篇将着重对化石和生物质低碳资源转化中所涉及的重要羰基化过程进行阐述。

# 第 8 章　$C_1/C_2$ 资源转化中的羰基化学

$C_1$ 资源的典型代表是含一个碳原子的物质，如 CO、$CO_2$、$CH_4$、$CH_3OH$ 及 HCHO，它们都是 $C_1$ 化学的基础原料。$C_1$ 化学最初来源于美国孟山都（Monsanto）公司，当时是指该公司在 20 世纪 70 年代工业化的甲醇羰基化合成乙酸工艺。经过几十年的发展演变，现在的 $C_1$ 化学主要研究以含有一个碳原子的物质为原料合成工业产品的化学及工艺。德国知名专家 Kein 教授主编的《$C_1$ 化学中的催化》一书中写道："$C_1$ 化学的发展很可能将是缓慢的，但是是持续的，而且在将来具有很大的潜力。"时至今日，这一点已经被充分地证实，并且 $C_1$ 化学被认为是创制未来的化学，也已发展成一个重要的研究领域。随着能源与环境问题越来越被人们关注，$C_1$ 化学受到了学术界、工业界，甚至政府部门的高度重视，因为它有可能改变目前的能源和化工结构。

CO 和 $CO_2$ 既是 $C_1$ 化学的基础原料，又是典型的羰基化试剂，可以用于合成甲醇、甲醛、脂肪酸、脂肪酐、光气、异氰酸酯、碳酸二甲酯以及各种金属羰基化合物。这些化合物又可以经过一系列转化，成为各种各样的产品应用于人类的生产和生活中。其中 CO 也可算是最小的含羰分子，它与 $H_2$ 的混合气称为合成气，由合成气出发可以合成多种多样的化学制品及各种燃料（图 8.1）。因此一直以来，CO 和 $H_2$ 作为基础原料的化学工业体系在 $C_1$ 化学体系中最引人注目。

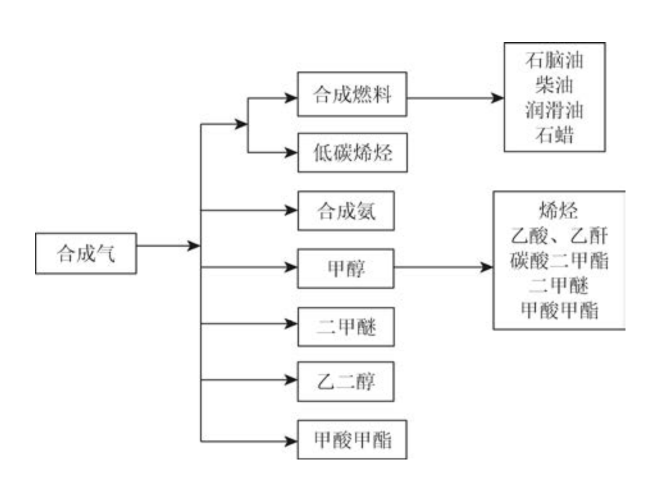



图 8.1　以合成气为原料的产品路线图

# 8.1　合成气转化

合成气的转化是羰基化学的重要组成部分，从原理来讲，合成气可以合成醇，或合成烃及燃料油（如异构合成和费托合成），或合成乙烯和 $\alpha$-烯烃，甚至可以用来合成甲烷。在特殊条件下，如在有 $\alpha$-烯烃参与反应时，还可以合成增加一个碳数的醛，即羰基化学中的氢甲酰化反应。现在能用于工业化开发的合成气催化转化路线只有两条：一是从合成气出发生产甲醇；另一条就是费托合成生产汽油、柴油等油品。

1923 年，Franz Fischer 和 Hans Tropsch 采用碱性铁屑作为催化剂，以 CO 和 $H_2$ 作为原料，在 400～455℃、10～15MPa 条件下制备了烃类化合物，标志着煤间接液化技术的诞生。随后，他们又开发了 Ni 和 Co 基催化剂。此后，人们将合成气在 Fe 和 Co 作用下合成烃类或者醇类燃料的方法称为费托（Fischer-Tropsch）合成法。至今为止，费托合成仍是多相催化中非常热门的研究领域，我国有多个研究团队近期都曾在该领域取得非常不错的进展。

$ZnO/Cr_2O_3$ 催化剂由德国 BASF 公司开发，实现了合成气到甲醇的转化，该工艺中压力为 25～35MPa，温度为 320～400℃。

英国帝国化学工业（ICI）有限公司则采用 Cu 基催化剂（后发展成为经典的 $Cu/ZnO/Al_2O_3$）实现了低压合成甲醇（5～10MPa，230～280℃），随后又开发了中压法合成工艺。甲醇是仅次于三烯、三苯的重要基础化工原料，在农药、医药、合成塑料等领域具有重要的应用（图 8.2）。

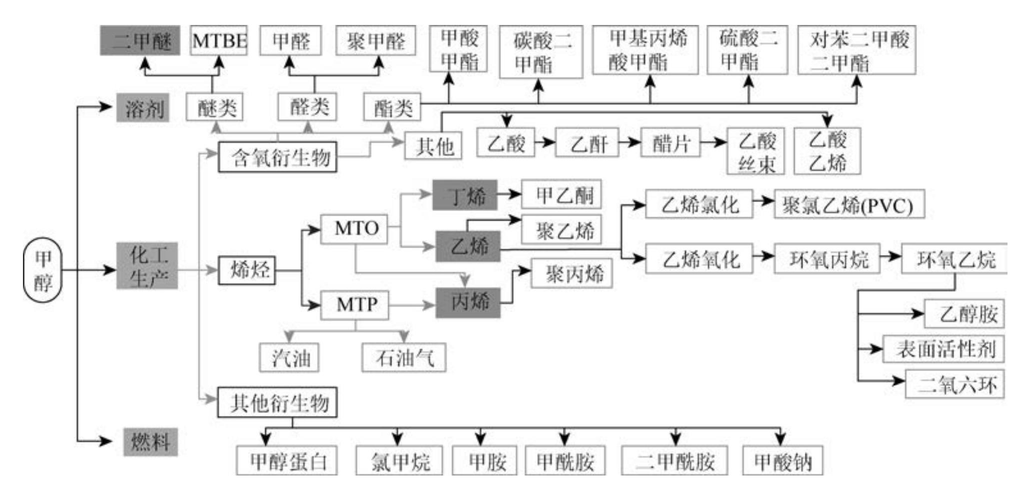



图 8.2　甲醇下游产品

## 8.2　$C_1/C_2$资源转化为低碳二元醇

低碳二元醇主要是指乙二醇、丙二醇、丁二醇等。乙二醇是一种重要的大宗基本化工原料，是世界上消费量最高的多元醇，主要用于合成树脂、纤维、增塑剂、化妆品和炸药，并可以用作溶剂、配制发动机的防冻液等（图 8.3）。丙二醇是不饱和聚酯、环氧树脂、聚氨酯树脂的重要原料，这种不饱和聚酯大量用于表面涂料和增强塑料。此外，丙二醇在食品、医药和化妆品工业中广泛用作吸湿剂、抗冻剂、润滑剂和溶剂。1, 3-丙二醇就是用于生产新型热塑性聚酯——聚对苯二甲酸丙二醇酯（PTT）的关键单体，且具有不可替代性。PTT 除了具有聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）的耐化学性能和尼龙的弹性外，还具有易于印染着色、较好的抗紫外线性、不易产生静电、吸水性小、具有完全可生物降解性等性能。PTT 纤维具有广泛的应用前景，是未来聚酯纤维的重要替代产品之一。

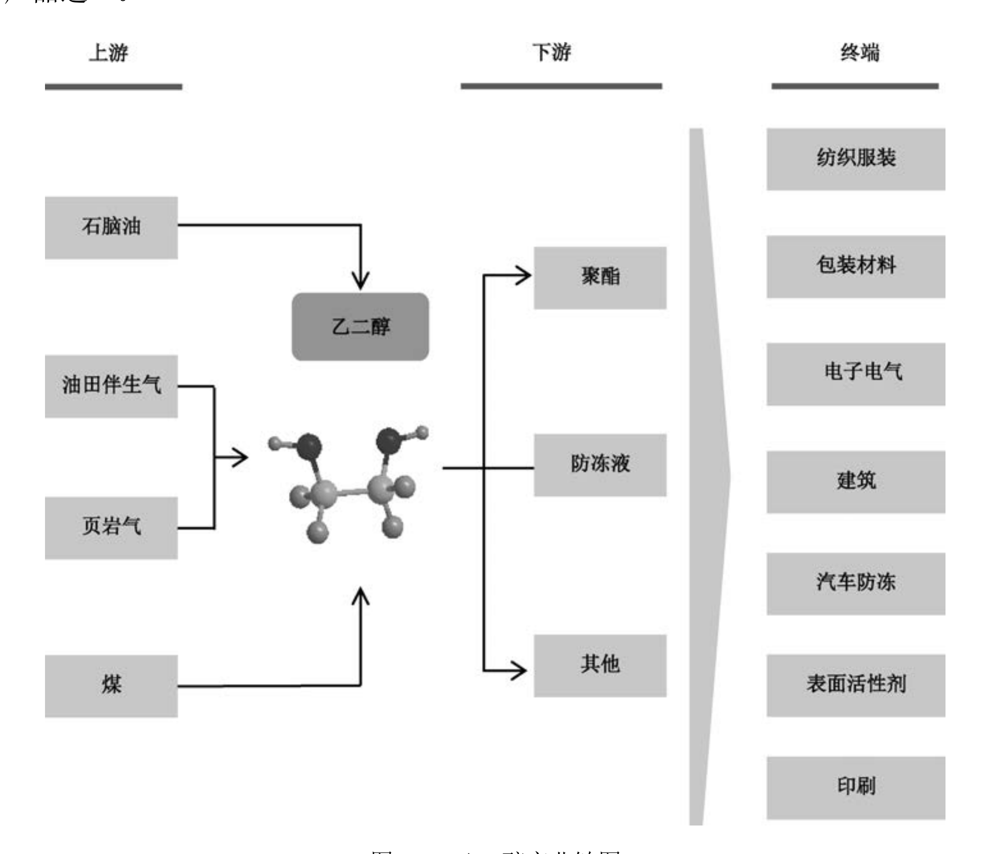



图 8.3　乙二醇产业链图

### 8.2.1　乙二醇合成中的羰基化反应过程

我国是全球乙二醇消费第一大国，年消费量近 1000 万 t，进口依赖度接近 70%。现阶段我国乙二醇主要用于聚酯领域，其用量占行业总消费量的近 9 成。据新思界发布的《乙二醇行业“十三五”发展前景及投资战略规划研究报告》显示，2017 年我国乙二醇需求量达到 1442.6 万 t。乙二醇的主要生产方法有石油路线和非石油路线。传统石油路线合成乙二醇的直接原料是乙烯和氧气，二者经环氧乙烷水合制取乙二醇。该技术较为成熟，但是依赖石油资源，工艺路线长、过程水耗和能耗大、成本较高。非石油路线即以合成气为原料，又可分为乙烯路线和非乙烯路线（图 8.4）。

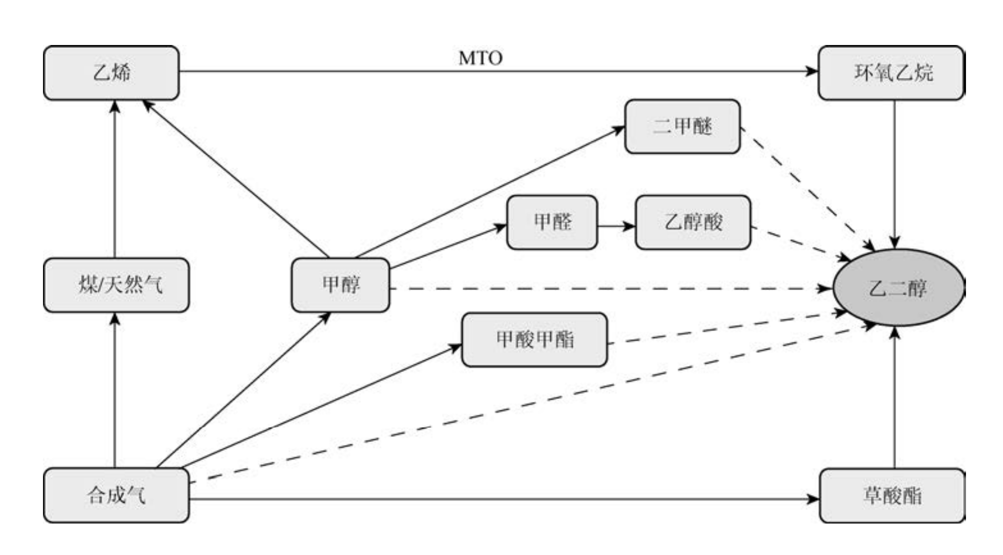



图 8.4　非石油路线合成乙二醇的主要技术路线

1. 基于合成气利用的乙二醇合成

以煤为原料，通过气化、变换、净化后得到合成气，经甲醇合成，甲醇制烯烃（MTO）得到乙烯，再经乙烯环氧化、环氧乙烷水合及产品精制最终得到乙二醇。该过程将煤制烯烃与传统石油路线制乙二醇相结合，技术较为成熟，但成本相对较高。采用该技术路线，中国宁波富德能源有限公司建有年产 50 万 t 乙二醇装置并于 2013 年投产运行。

从天然气或煤制得的合成气出发，不经过乙烯的乙二醇合成工艺又分为直接工艺和间接工艺。直接工艺即由合成气一步直接合成乙二醇，反应式为

$$2CO+3H_2 \longrightarrow HOCH_2CH_2OH \quad \Delta G_{500℃} = 65.92kJ/mol$$

从理论上讲，直接法合成乙二醇最简单、最有效，但是从热力学上讲，该反应需要在高温、高压和催化剂存在下进行，反应比较困难[1-5]。合成气直接合成乙二醇技术的关键是催化剂的选择，早在 20 世纪 50 年代初，美国 DuPont 公司就采用羰基钴催化剂由合成气直接合成了乙二醇，但是反应条件苛刻，即使在高温、高压条件下乙二醇的收率也很低[6]。1971 年，美国 UCC 公布了用铑催化剂由合成气制取乙二醇的方法，但是该方法所需压力太高（340MPa），催化剂的活性低且不稳定，难以满足工业化要求。20 世纪 80 年代以来，合成气直接合成乙二醇的优良催化剂主要为铑催化剂和钌催化剂两大类[7]，虽然目前美国 UCC 和日本住友化学株式会社等公司在对此技术进行研发，但在相当长的时期内难以实现工业化。

合成气经某种中间化合物，如草酸酯、甲醇、甲醛等再转化为乙二醇称为间接法。与直接法相比，间接法具有反应条件温和、选择性高等优点，但反应步骤多，能量消耗大。从目前的研究情况看，由合成气出发制取乙二醇的许多过程均可与传统的乙烯路线相竞争。

间接法中的草酸酯路线也称为合成气氧化偶联法，主要利用醇类与 $N_2O_3$ 反应生成亚硝酸酯，亚硝酸酯在 Pd 催化剂上氧化偶联得到草酸二酯，再经草酸二酯加氢制得乙二醇[8-10]。这一过程实际并不消耗醇类和亚硝酸酯，只是用 CO、$O_2$ 和 $H_2$ 来合成乙二醇。其中研究最多的是采用甲醇或乙醇获得亚硝酸甲酯或亚硝酸乙酯，再与 CO 进行氧化偶联反应制得乙二醇。合成气氧化偶联法是近年来公认的技术性和经济性较好的一种工艺路线（图 8.5）。

该法的关键是第一步的合成草酸酯技术，分为液相法和气相法。液相合成草酸酯首先由美国联合石油（Unocal）公司的 Fenton 于 1966 年提出，也称 Fenton 法，采用 $PdCl_2$-$CuCl_2$ 催化剂，在 125℃、7.0MPa 下反应。此方法由于使用含有氯的催化剂，设备腐蚀严重，而且为保持无水状态，需要使用大量脱水剂，致使过程经济性差。此后，美国 ARCO 公司和日本宇部兴产（UBE Industries）株式会社对催化剂体系进行了改进，但仍未能解决设备腐蚀问题。1978 年，宇部兴产株式会社和美国 UCC 联合开发了合成草酸二酯的新工艺路线，采用 2wt%Pd/C 为催化剂，在反应条件为 90℃、9.8MPa 下引入亚硝酸酯，使 CO 与丁醇发生偶合，解决了 Fenton 法的腐蚀等问题，并提高了草酸酯的收率，实现了工业化，建成了 6kt/a 的草酸二丁酯工业装置。但是，该方法的草酸酯生成速率慢、副产物多，且加氢要在 20MPa 以上进行。

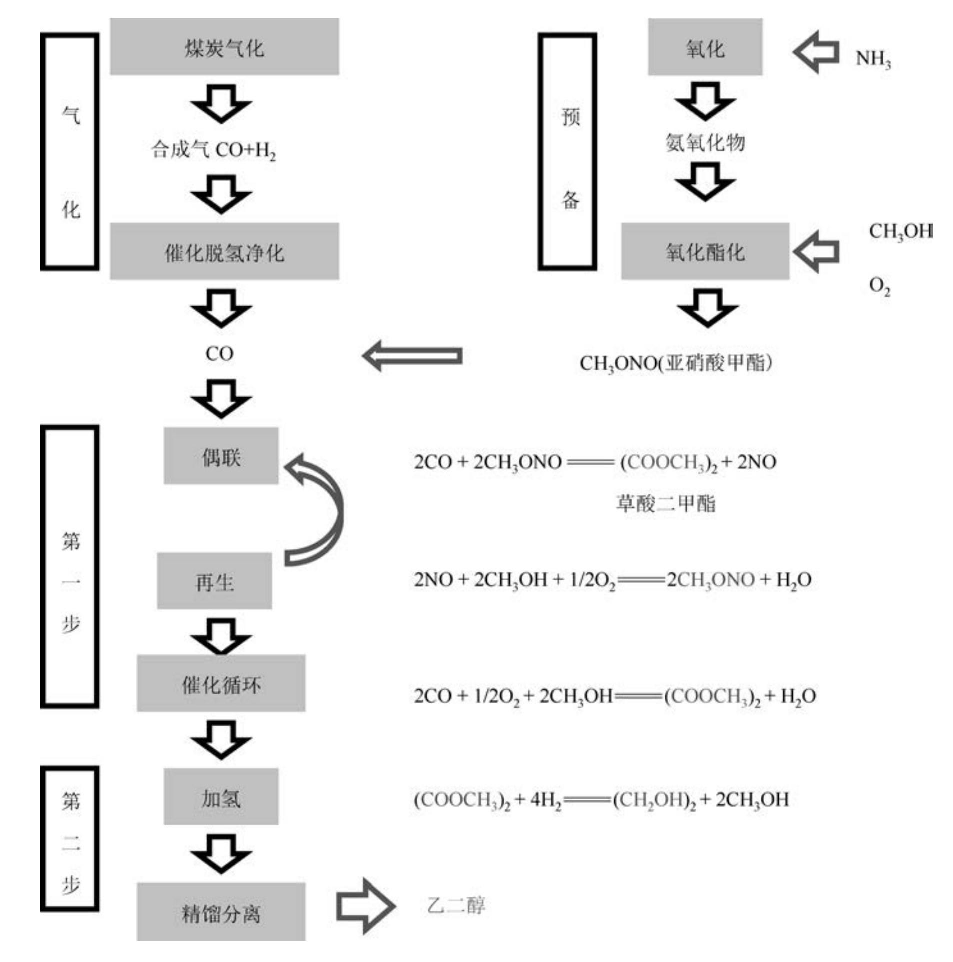



图 8.5　草酸酯路线合成乙二醇

后来，宇部兴产株式会社、意大利 Montedison 集团公司及 UCC 均开展了常压气相催化合成草酸酯的研究。1983 年，宇部兴产株式会社发表了 CO 偶联气相法制草酸的专利报道，其工艺过程为：在 80～150℃、0.5MPa 条件下，以 $Pt/Al_2O_3$ 为催化剂，CO 和亚硝酸甲酯或亚硝酸丁酯进行气相反应生成相应的草酸二酯，草酸二酯经净化后，在铜铬催化剂、3MPa、225℃下进行气相加氢反应生成乙二醇，乙二醇的选择性为 95%。气相法克服了液相法的缺点且反应条件温和，催化剂损失少。中国科学院福建物质结构研究所、中国科学院成都有机化学研究所（现为中国科学院成都有机化学有限公司）、天津大学、华东理工大学、上海焦化有限公司和浙江大学等先后进行了 CO 偶联气相法研究，使用的催化剂为活性组分钯负载于 $\alpha$-$Al_2O_3$、$\gamma$-$Al_2O_3$、活性炭、硅石、硅藻土、沸石分子筛载体上。

草酸酯路线第一步中草酸酯合成的主要原料为 NO、CO、$H_2$ 和醇类。以草酸二甲酯的合成为例，首先由 NO 和 $O_2$、$CH_3OH$ 在再生塔中反应，生成亚硝酸甲酯，该反应称为再生反应。它是一个气液相非催化反应，在常温常压下进行，反应式如下：

$$2NO + 2CH_3OH + 1/2O_2 \longrightarrow 2CH_3ONO + H_2O$$

然后反应得到的亚硝酸甲酯气体进入偶联反应器，和 CO 在 Pd 系催化剂的作用下反应生成草酸二甲酯，反应式如下：

$$2CO + 2CH_3ONO \xrightarrow[1atm,\ 80\sim180℃]{Pd/Al_2O_3} (COOCH_3)_2 + 2NO$$

总的反应式为

$$2CO + 1/2O_2 + 2CH_3OH \longrightarrow (COOCH_3)_2 + H_2O$$

合成气氧化偶联法合成草酸酯具有原子经济效应，基本无废物产生。该工艺的关键技术是高效催化剂的研制和亚硝酸甲酯的再生，催化剂研究的目标是提高 CO 的转化率、草酸酯的选择性以及提高反应的可控性。

草酸酯法的第二步即草酸酯加氢合成乙二醇，反应式如下：

$$CH_3OOCCOOCH_3 + 2H_2 \longrightarrow HOCH_2COOCH_3 + CH_3OH$$

$$HOCH_2COOCH_3 + 2H_2 \longrightarrow HOCH_2CH_2OH + CH_3OH$$

$$HOCH_2CH_2OH + 2H_2 \longrightarrow CH_3CH_2OH + H_2O$$

以草酸二甲酯为例，加氢时首先合成中间产物乙醇酸甲酯，乙醇酸甲酯继续与氢气发生反应生成乙二醇。整个反应中为了提高酯的转化率，氢气大量过量，因此产物中会有乙醇作为乙二醇过渡加氢的副产物出现。

目前酯加氢合成乙二醇的反应取得了重要进展。据美国 ARCO 公司申请的草酸酯加氢制乙二醇专利介绍，采用含铬的铜基催化剂，在 3.0MPa 压力下，催化剂最长运转 466h，乙二醇收率可以达到 95%[11]。宇部兴产株式会社与 UCC 也联合开发出 $Cu/SiO_2$ 催化剂，乙二醇收率提高到 97%[12]。美国安格化学制品公司 1994 年的专利则主要采用了 Cu-Zn 的氧化物和少量 $Al_2O_3$ 作催化剂，也取得了不错的效果。国内的多家单位同时开发了草酸酯加氢的 Cu 基催化剂，取得较高的催化性能。Cu 基催化剂反应条件温和、活性高、乙二醇选择性好，但是抗烧结能力差、机械强度低，并且容易在催化剂表面形成草酸铜和聚酯，使得催化剂的稳定性下降、寿命缩短[13]。

草酸酯法制备乙二醇的路线反应条件温和、工艺要求不高、成本低、易于实现大规模工业化生产，是目前国内受到关注最高的煤制乙二醇技术，通常所说的

“煤制乙二醇”就是特指该工艺。美国草酸酯合成乙二醇技术尚未见工业化报道。中国乙二醇产能不足，严重依赖进口，刺激了中国煤制乙二醇技术的发展。目前国内宣布掌握煤制乙二醇技术的集合体主要包括：中国科学院福建物质结构研究所、江苏丹化集团有限责任公司、河南煤业化工集团有限责任公司集合体；天津大学、惠生工程（中国）有限公司、大连华本能源集团股份有限公司集合体；华东理工大学、上海浦景化工技术股份有限公司、安徽淮化集团有限公司集合体；上海华谊（集团）公司等。2009 年，日本高化学株式会社获得了宇部兴产株式会社合成气制乙二醇技术的全权代理权，并与中国东华工程科技股份有限公司、浙江联盛化学工程有限公司组成联合体。2010 年，该联合体共同出资在台州建成了年产 1500t 乙二醇的中试装置，并取得了完整的运行数据，其产品符合国家标准《工业用乙二醇》（GB 4649—2008）优等品标准。2013 年，位于新疆的首套年产 5 万 t 合成气制乙二醇工业化装置一次开车成功。中国科学院福建物质结构研究所研发的草酸酯合成乙二醇技术在内蒙古通辽全球首套 20 万 t/a 工业示范装置已稳定运行，后续开发的二代煤制乙二醇技术（NCTEG）采用了高效低成本催化剂和全新的工艺流程，千吨级中试工业试验达到了考核指标，年产 60 万 t 煤制乙二醇项目已开始建设。

间接法还可利用 $C_1$ 化工的基本原料——甲醇、甲醛来合成乙二醇，可以称为甲醇/甲醛法。虽然从甲醇、甲醛出发合成乙二醇的工艺路线有多种选择，但是目前离工业化实施还有一段距离。目前该法制备乙二醇的几个主要研究方向包括甲醇脱氢二聚法、甲醛电化学加氢二聚法、二甲醚氧化偶联法、甲醛氢甲酰化法、甲醛和甲酸甲酯偶联法及羟基乙酸法。这些方法从本质上讲属于由合成气间接合成乙二醇。其中甲醛氢甲酰化法、甲醛和甲酸甲酯偶联法及羟基乙酸法路线中都涉及重要的羰基化反应过程。

甲醛氢甲酰化法是在钴或铑催化剂作用下，以三聚甲醛或多聚甲醛为甲醛来源，与合成气进行氢甲酰化反应制得羟基乙醛，然后羟基乙醛加氢制得乙二醇。其反应式如下：

$$HCHO + CO + H_2 \longrightarrow HOCH_2CHO$$

$$HOCH_2CHO + H_2 \longrightarrow HOCH_2CH_2OH$$

钴和铑系催化剂中，由于钴对于 C—C 键插入能力较弱，反应活性和选择性都比较低，因此主要关注铑系催化剂。最初采用羰基铑催化剂，乙二醇产率只有不到 50%，反应速率慢，约 0.1mol/(L•h)。Monsanto 公司[14]采用 $HRh(CO)_2(PPh_3)$/胺系多组分均相催化剂，在 120℃、2.6MPa 的反应条件下，使甲醛转化为乙醇醛的反应速率提高到 2.5mol/(L•h)，甲醛转化率为 95%，乙醇醛选择性达到 78%。此后，Halcon 公司用一种亲脂性铑-膦酰胺催化剂 $PPh_2CH_2CH_2C(O)N(CH_3)(C_{18}H_{37})$

和一种有效的溶剂，提高了乙二醇的收率[15]。鸟取大学[16]用铑系催化剂在 70℃、4.9MPa 较温和条件下，使甲醛转化率接近 100%，羟基乙醛最高收率可达 98%。将甲醛和羟基乙醛分离后，再用 Pd/C 催化剂加氢制得乙二醇，乙二醇收率接近 100%，副产物甲醇的收率仅为 1.9%[17]。甲醛氢甲酰化法具有较大的工业潜力，但只有采用三聚甲醛或多聚甲醛才有较高的转化率，成本较高，且甲醛易还原成甲醇，并与形成的聚糖缩合。为此，开发水合甲醛的利用、催化剂的再利用、产物的有效分离以及寻求高活性的非铑催化剂和溶剂等方面的工作为人们所关注。

羟基乙酸法，也被称为甲醛羰基化法，是以甲醛、CO 和水为原料，在高温、高压、酸催化剂作用下，经缩合生成羟基乙酸（乙醇酸），羟基乙酸经甲醇酯化生成羟基乙酸甲酯；再以亚铬酸铜为催化剂，在 200～225℃、2～4MPa 下，羟基乙酸甲酯进行加氢反应得到乙二醇。反应式如下：

$$HCHO + CO + H_2O \longrightarrow HOCH_2COOH$$

$$HOCH_2COOH + CH_3OH \longrightarrow HOCH_2COOCH_3 + H_2O$$

$$HOCH_2COOCH_3 + 2H_2 \longrightarrow HOCH_2CH_2OH + CH_3OH$$

该方法目前只有杜邦（DuPont）公司[6, 18, 19]在 20 世纪 60 年代实现过工业化生产。先由合成气经甲醇氧化制得甲醛，再用硫酸作催化剂，将甲醛与 CO 和 $H_2O$ 在 200℃和 70MPa 的条件下进行羰基化反应，得到羟基乙酸水溶液；接着，在硫酸催化，210～215℃和 81.0～91.1MPa 条件下用甲醇酯化制成羟基乙酸甲酯；再以亚铬酸铜为催化剂，在 200～225℃、2～4MPa 条件下用过量氢将羟基乙酸甲酯进行加氢处理得到乙二醇，甲醇可循环使用。该过程每步反应收率都为 90%～95%。按甲醛原料计，乙二醇总收率达 90%。但是由于该过程羰基化催化剂主要为硫酸或氢氟酸，造成环境污染，对设备腐蚀也较为严重，因此自 20 世纪 80 年代中期以来已没有人做进一步研究。雪弗龙（Chevron）股份有限公司的一项派生工艺则是以氢氟酸为催化剂和溶剂，在较低温度和压力（50℃、6.9MPa）下使甲醛与 $CO/H_2$（$H_2$ 不反应）羟基化，所生成的羟基乙酸与乙二醇酯化，然后将羟基化阶段所分离出的氢用于羟基乙酸酯的加氢。这样就避免了 DuPont 工艺所需的甲醇循环，同时还可以直接使用合成气，而不必分别使用 CO 和氢气，但是仍存在反应条件过于苛刻，装置材质要求过高等问题。

以铜(Ⅰ)或银(Ⅱ)羰基配合物为主催化剂，配以浓硫酸或三氢化硼等强酸构成催化剂体系，合并羟基乙酸法的前两步，甲醛羰基化后直接酯化得到羟基乙酸酯，羟基乙酸酯再经加氢制得乙二醇[17]。该方法是在羟基乙酸法基础上改进的甲醛羰基化法，反应条件相对缓和，但是羰基化速度较慢，仍难以实现工业化。为了寻找合适的替代品来取代传统的液体酸，20 世纪 80 年代以来，三菱化学株式会社（以下简称三菱化学）和德国赫斯特（Hoechst）公司等相继发展了以杂多酸、离子交换树脂为代表的多相催化剂体系，解决了设备腐蚀、催化剂分离困难等问题，但是

催化过程还是存在产物选择性低、反应时间较长、产生大量的固体废料等缺陷。

中科院兰州化物所提出了一种功能化酸性离子液体催化甲醛羰基化反应制备羟基乙酸甲酯的方法。该方法从合成气出发，以三聚甲醛为甲醛来源，在同一个反应器中，采用同一种离子液体催化剂，可以实现甲醛羰基化合成羟基乙酸和经甲醇酯化到羟基乙酸甲酯两个反应。离子液体催化剂体系具有腐蚀性低、活性和选择性好、可循环使用的优势[20,21]。

甲醛与甲酸甲酯偶联反应是以甲酸甲酯和三聚甲醛或多聚甲醛为原料，在酸催化剂（如硫酸或有机磺酸）的作用下合成乙醇酸甲酯和甲氧基乙酸甲酯，两者经加氢或水解加氢制备乙二醇[22]，反应式为

$$HCHO + HCOOCH_3 \longrightarrow HOCH_2COOCH_3$$

$$HOCH_2COOCH_3 + 2H_2 \longrightarrow HOCH_2CH_2OH + CH_3OH$$

$$HOCH_2COOCH_3 + 2HCHO \longrightarrow CH_3OCH_2COOCH_3 + HCOOH$$

$$CH_3OCH_2COOCH_3 + 2H_2 + H_2O \longrightarrow HOCH_2CH_2OH + 2CH_3OH$$

Hoechst 公司[23]采用硫酸或有机磺酸催化剂，在 90℃、0.1MPa 条件下，催化甲醛与甲酸甲酯反应生成乙醇酸甲酯，但收率并不高。利用此方法生产乙二醇，因酯易分解，乙二醇收率难以超过 30%。近来的研究已使情况大大改善，如用 Co、Zn、Cr、Cu 等的氧化物或复合氧化物及 Rh-Re 作为乙醇酸甲酯加氢还原反应的催化剂，乙二醇收率达到 40%～70%。Hoechst 公司采用 Kieselguhr 催化剂（10.6%Pd-2.3%Re），在 172℃、20MPa 反应条件下得到 97%的乙二醇，选择性达到 93.6%[24]。甲酸甲酯是煤化工开发的大宗化工产品，已建立的碱催化的甲醇羰基化法制备甲酸甲酯是一种具有现代工艺规范的商业技术。因此，甲醛与甲酸甲酯反应制备乙二醇的方法对开发甲酸甲酯下游产品，解决甲酸甲酯储运难的问题具有重要意义。乙醇酸甲酯和甲氧基乙酸甲酯是具有广泛用途的有机化工原料和中间体，特别是目前国内尚无乙醇酸甲酯生产厂家。但该反应采用三聚甲醛或多聚甲醛为甲醛来源，成本高。另外，以液体矿物酸为催化剂，存在环境污染和设备腐蚀等问题，偶联产物收率较低。

近来，人们开始关注固体酸在该领域的应用，清华大学[25,26]以磷钨酸、硅钨酸、磷钼酸等杂多酸为该偶联反应的催化剂，结果表明，磷钨酸、硅钨酸具有很高的催化活性，优于硫酸等液体酸催化剂。中国科学院成都有机化学所[27,28]以硫酸、硫酸/金属羰基化合物及固体超强酸$SO_4^{2-}/ZrO_2$为催化剂，并采用对副产物醇解的技术，其乙醇酸甲酯和甲氧基乙酸甲酯的总收率达到 61%～97%。通过对反应机理的推测，认为该反应需有效的$H^+$存在才能进行。

甲醛和甲酸甲酯偶联法合成乙二醇具有原料便宜易得、无须贵金属催化剂、产品品种多等明显的技术经济优势，但是乙二醇收率较低，尚处于实验室研发阶段。

甲醛/乙醇酸路线制乙二醇在水耗、能耗方面有一定优势，但是技术成熟度仍待验证。

2. 基于 $CO_2$ 利用的乙二醇合成

二氧化碳作为一种典型的温室效应气体，全球排放量已达数百亿吨，它是自然界最丰富和廉价的 $C_1$ 资源，其含碳量是三大能源（石油、煤、天然气）的 10 倍。目前工业副产气和废气中的 $CO_2$ 含量很高（下均为体积分数），如发酵气中 $CO_2$ 为 95%～99%，炼油厂副产气 $CO_2$ 为 98%～99%，焦炉及重油燃烧气中 $CO_2$ 为 10%～17%，合成氨副产气中 $CO_2$ 为 98%～99%，石灰炉气中 $CO_2$ 为 30%～35%。因此，以 $CO_2$ 为原料合成大宗或精细化学品，从而实现 $CO_2$ 循环利用已为世界各国所关注[29-33]。

如前所述，环氧乙烷（EO）/乙二醇（EG）生产工艺是石油化工中的重要工艺过程之一。我国目前拥有生产能力各不相同的 EO/EG 生产装置 17 套，均采用直接水合法（表 8.1）。该工艺为提高产品乙二醇的选择性，加大了反应原料中水的含量，这导致装置上必须设置多效蒸发单元，增加了工艺流程的复杂性和设备投资，水耗和能耗都较高，因此，研究 EO/EG 新工艺以降低生产成本具有非常重要的意义。

**表 8.1　2012 年我国乙二醇的主要生产厂家情况[34]**

| 生产厂家名称 | 生产能力/（kt/a） | 环氧乙烷为原料的技术方法 |
| --- | --- | --- |
| 北京东方石油化工有限公司 | 40 | SD 氧化法 |
| 中国石化集团燕山石油化工有限公司 | 84 | SD 氧化法 |
| 中国石油辽阳石油化纤有限公司 | 200 | SD 氧化法 |
| 中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司 | 159 | SD 氧化法 |
| 中国石化扬子石油化工有限公司 | 262 | SD 氧化法 |
| 中国石化上海石油化工股份有限公司 | 605 | SD 氧化法 |
| 中国石油天然气股份有限公司独山子石化分公司 | 50 | SD 氧化法 |
| 南京扬子石化-巴斯夫有限责任公司 | 300 | SD 氧化法 |
| 辽宁北方化学工业有限公司 | 200 | SD 氧化法 |
| 中国石油抚顺石油化工有限公司 | 60 | Shell 氧化法 |
| 中石化天津联合化学有限公司 | 62 | Shell 氧化法 |
| 中国石化集团茂名石油化工有限公司 | 100 | Shell 氧化法 |
| 中海壳牌石油化工有限公司 | 350 | Shell 氧化法 |

续表

| 生产厂家名称 | 生产能力/（kt/a） | 环氧乙烷为原料的技术方法 |
|---|---|---|
| 内蒙古通辽金煤化工有限公司 | 200 | 煤化工工艺 |
| 河南煤化新乡永金化工有限公司 | 200 | 煤化工工艺 |
| 中国石油化工股份有限公司镇海炼化分公司 | 550 | DOW 化学工艺 |
| 中沙（天津）石化有限公司 | 360 | DOW 化学工艺 |
| 合计 | 3782 | |

乙二醇生产技术的发展趋势是二步法合成，中间产物为碳酸乙烯酯（EC），因此也可称为碳酸乙烯酯法。碳酸乙烯酯法制备乙二醇主要是通过环氧乙烷与二氧化碳的羰基化反应生成碳酸乙烯酯，碳酸乙烯酯再经水解、加氢或酯交换生成乙二醇（图 8.6）。其中，酯交换合成乙二醇联产碳酸甲酯路线最早由 Texaco 公司开发；碳酸乙烯酯水解生成乙二醇路线由三菱化学开发。碳酸乙烯酯法可充分利用乙烯氧化副产的二氧化碳资源，与环氧乙烷直接水合法和催化水合法相比，具有水比低、环氧乙烷转化率和产品选择性高、能耗低、工艺流程短等优势，因此技术的潜力和经济效益十分明显，已成为目前世界上环氧乙烷合成乙二醇工业化的方向。

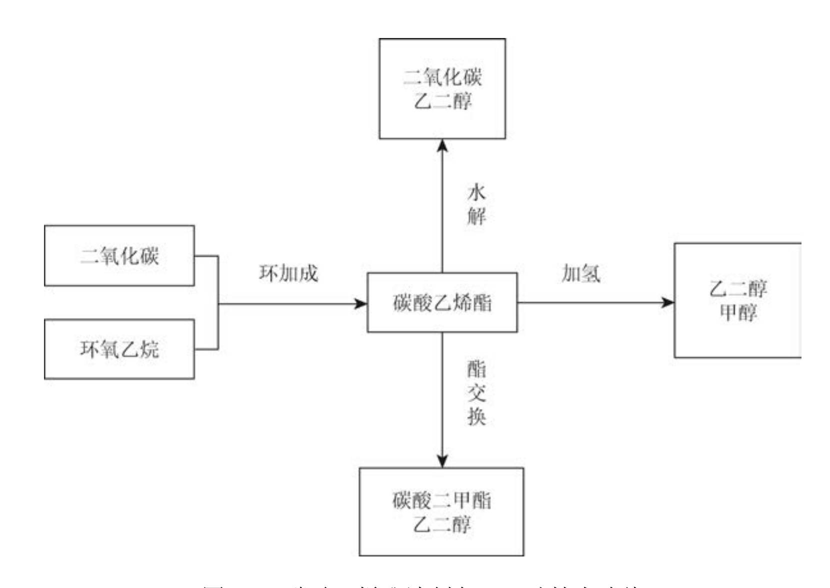



图 8.6　碳酸乙烯酯法制备乙二醇技术路线

碳酸乙烯酯水解合成乙二醇工艺国外有多个公司在研发，如三菱化学、SD 有

限公司、日本触媒株式会社、UCC 等[35,36]，其中以三菱化学开发的工艺比较完善。三菱化学开发的工艺采用含有 EC 和 EG 的水溶液代替纯水吸收乙烯氧化得到的 EO，形成 EO-$CO_2$-EG/$H_2O$ 混合物，直接进入酯化反应器，在季鏻盐催化剂作用下转变为 EC 和 EG，然后再进行水解反应得到 EG，催化剂循环使用并定期补充。采用这种工艺，可将水比（$H_2O$/EO）降至接近化学计量比，而且环氧乙烷的转化率接近 100%，乙二醇选择性达到 99%。

由于环氧乙烷物理化学性质极为活泼，高浓度的环氧乙烷与二氧化碳的羰基化反应为强放热反应，如果反应条件控制不当（如温度过高、升温过快），会导致链式反应的发生，造成飞温现象（600℃/30s），并且飞温一旦发生，便难以撤热，高温环境极易引发爆炸等危险。Shell 公司联合三菱化学，将乙烯氧化制 EO 及 EO 催化水解制 EG 的技术组合，形成了 OMEGA 工艺。该工艺于 2008 年 6 月在韩国建成了世界上首套 40 万 t/a 工业装置，随后在中国台湾、新加坡、沙特等多个国家和地区获得技术许可。OMEGA 工艺在羰基化反应环节依然采用循环产物（EC、EG）稀释环氧乙烷至安全浓度的方式来保证羰基化反应安全稳定，通常需要将 EO 体积分数降到 50%以下。OMEGA 工艺的工业化标志着低水比、高选择性和低能耗乙二醇新工艺的开始，但未能解决高浓度环氧乙烷（＞90%）转化问题，从而导致反应效率的降低、后续处理流程复杂、能耗增大，降低了收益，其催化剂回收、溶剂循环、反应器的操作控制等问题，仍需要进一步优化和升级。采用高浓度环氧乙烷羰基化技术可以大大提高反应效率、简化后续处理流程、降低能耗、提高收益。高浓度环氧乙烷安全、高效的转化，对羰基化反应催化剂活性提出了更高的要求，并且成为工艺流程和反应器设计上的一大难题。

碳酸乙烯酯酯交换合成乙二醇工艺不仅可以固定利用二氧化碳，而且能够生产高附加值的碳酸二甲酯，其经济性更为优异。碳酸二甲酯可以作为碳酸二苯酯原料与聚碳酸酯产业链衔接，也可作为高辛烷值调和组分。该工艺路线的主要过程为两步：首先 $CO_2$ 和环氧乙烷在催化剂作用下合成碳酸乙烯酯，然后碳酸乙烯酯和甲醇反应生成碳酸二甲酯和乙二醇，这两步反应属于原子利用率 100%的反应。乙二醇和碳酸二甲酯联产技术进行工业化生产时原料易得，不存在环氧乙烷水合法选择性差的问题，在现有环氧乙烷生产装置内，只需要增加生产碳酸乙烯酯的反应步骤就可以生产两个非常有价值的产品，故极具吸引力。因此，碳酸乙烯酯酯交换法引起了陶式（DOW）化学、英国石油（BP）、德士古（Texaco）、拜耳（Bayer）等国际大公司关注[37,38]。1972 年，陶式化学公司发布了催化酯交换的专利[39]。该技术采用碱金属或碱金属衍生物作催化剂，在 200℃反应 4h，EC 转化率为 45%。随后，陶式化学公司在发布的新专利[40]中，通过及时移走反应生成的 DMC 和甲醇共沸物，提高了 EC 的转化率，

并通过冷却结晶和萃取精馏的方法分离 DMC 和 EG。后来 Bayer 公司对陶式化学公司专利中的例子进行研究，发现 30%EC 转化为副产物，副产物主要是乙二醇醚和多元醇。之后，Bayer 公司、Texaco 公司和 BP 公司分别开展了这方面的研究，主要在催化剂开发上做了许多工作，从均相催化到非均相催化都有涉及。直到 1987 年，Texaco 公司[38]以卤化物为催化剂在羰基化反应器中将环氧乙烷和二氧化碳转化为 EC，通过薄膜蒸发分离催化剂和 EC，分离后的 EC 经过装有离子交换树脂催化剂的多段固定床反应器生成 EG 和 DMC。该工艺的碳酸二甲酯选择性达到了 99%，乙二醇选择性达到了 97%，并建成 2 万 t/a 的工业生产装置。但该工艺中的薄膜蒸发导致能耗过高，固定床反应器使 EC 的单程转化率不足 60%，致使分离单元复杂和流程加长。

由于均相催化剂存在回收困难的缺点，所以 EG 和 DMC 联产技术开发的主要研究侧重于非均相催化剂。在寻找高性能非均相催化剂方面，国外许多公司进行了研究开发[41,42]，非均相催化反应的选择性都达到了很高的水平，反应温度和反应压力均较低。据 ExxonMobil（埃克森美孚）化工专利介绍，与离子交换树脂相比，碱性沸石催化剂具有更好的热稳定性、催化活性、选择性，且催化剂易于再生。

离子液体是近二十年来发展起来的新型催化剂和软功能材料，与传统无机催化剂和有机溶剂相比，具有室温或接近室温下呈液态、蒸气压极低、溶解能力强等特性，更容易与反应物或产品分离。离子液体还具有优良的可设计性，通过调整阴、阳离子结构，或者通过复配，得到高活性和高选择性的催化剂。还可以在阴离子或阳离子上嫁接适当的官能团，使活性组分与载体通过化学键结合而负载于载体上，满足不同反应的需要[43]。Deng 和 Peng[44]最早将室温离子液体应用到环状碳酸酯合成中。以正丁基吡啶或 1-丁基-3-甲基咪唑作为离子液体的阳离子，以 $PF_6^-$、$BF_4^-$、$Cl^-$ 作为阴离子，组合成不同的室温离子液体，研究发现 1-丁基-3-甲基咪唑阳离子与 $PF_6^-$ 阴离子组成的离子液体催化效果最好。此后，离子液体催化二氧化碳与环氧化物羰基化反应的研究逐渐发展起来[45-49]。

咪唑盐与卤化锌[50]进行混合得到的催化剂，能极大地提高二氧化碳与环氧化合物反应的活性。同时这种催化剂的活性与卤化锌中的卤素负离子关系密切，催化活性顺序为$[ZnBr_4]^{2-}>[ZnBr_2Cl_2]^{2-}>[ZnCl_4]^{2-}$。研究表明单独使用 $ZnBr_2$ 作催化剂时，并不能催化该反应，而且原位产生的双（1-丁基-3-甲基咪唑）四卤化锌中，咪唑阳离子能够稳定金属离子。对不同种类的金属卤化物与离子液体组合后对碳酸丙烯酯合成的催化效果进行全面研究发现，溴化锌与离子液体组合后催化效果最好[51]。例如，Xia 等[52]研究表明离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑溴化盐和卤化锌共同催化效果很好。

中科院兰州化物所开发了一系列$CO_2$与环氧化合物羰基化加成反应的高效催化剂体系，根据环状碳酸酯合成与分解条件的差异性，开发出 LZC 型复合离子液体催化合成高品质碳酸乙烯酯新技术[53,54]，在江苏泰兴市泰鹏医药化工有限公司实现 3000t/a 工业应用。该技术具有反应条件温和、转化率和选择性高且催化剂可循环使用等优点，不仅降低了现有技术的物耗和能耗、满足电子行业对高端产品的需求，而且为碳酸乙烯酯作为中间体以实现二氧化碳化工利用奠定了基础。随后，他们又开发了适应规模化生产的碳酸乙烯酯酯交换反应催化体系、管式循环反应工艺、分离耦合工艺和乙二醇产品催化精制技术。所开发的环氧乙烷经碳酸乙烯酯合成无水乙二醇联产碳酸二甲酯新技术，充分利用了环氧乙烷生产过程中产生的$CO_2$。该技术还可利用其他环氧化物合成多种环状碳酸酯，如乙烯基碳酸酯、环己基碳酸酯、苯基碳酸酯等，进一步与不同碳数甚至高碳醇进行酯交换反应，合成二烷基碳酸酯，如用于润滑油、化妆品添加剂等的二（异）辛基碳酸酯以及用于润酯的$C_{13}$～$C_{18}$醇的二烷基碳酸酯等一系列精细化学品。

中国科学院过程工程研究所（以下简称中科院过程所）、中国石化集团燕山石油化工有限公司、中国石化工程建设有限公司（SEI）三方合作进行了碳酸乙烯酯水解工艺和碳酸乙烯酯酯交换工艺的开发，自 2005 年先后进行了离子液体催化剂的开发和小试研究，形成了离子液体催化乙二醇节能型工艺（ILC 新工艺）。该工艺采用离子液体负载型催化剂，在保证了低温高催化活性的同时，解决了催化剂与产物的分离问题[55-58]。ILC 新工艺通过了 1000h 的工业侧线实验运行，整个过程中设备运行稳定，EO 转化率达到了 99.5%，并且经过 1000h 反应后的负载型离子液体催化剂未发生明显变化和活性降低现象，稳定性良好，具备了工业化应用条件。在羰基化反应器及流程设计上，ILC 新工艺通过模拟计算，优化了羰基化反应器选型，增加羰基化反应器中$CO_2$多级分布器，通过环氧乙烷和$CO_2$预混合器中内构件改进，使两种反应物混合更加均匀，有效解决了反应传递均匀性问题。基于工业侧线的实验结果，2012 年完成了 8 万 t/a 乙二醇联产 12 万 t/a 碳酸二甲酯的可行性研究。

ILC 新工艺如图 8.7 所示，新工艺可分为两条路线：①醇解（酯交换）路线；②水解路线。首先高浓度工业级环氧乙烷与$CO_2$通过羰基化反应高选择性地合成 EC，生成的 EC 再经催化水解生成 EG，或经醇解生成 EG 和 DMC。该工艺的特色在于以醇解为主，含有水解，可以根据市场需求调整 EG 和 DMC 产量，形成了独一无二的新工艺流程。另外，还可分别形成醇解和水解两套工艺方案，应用前景广阔。

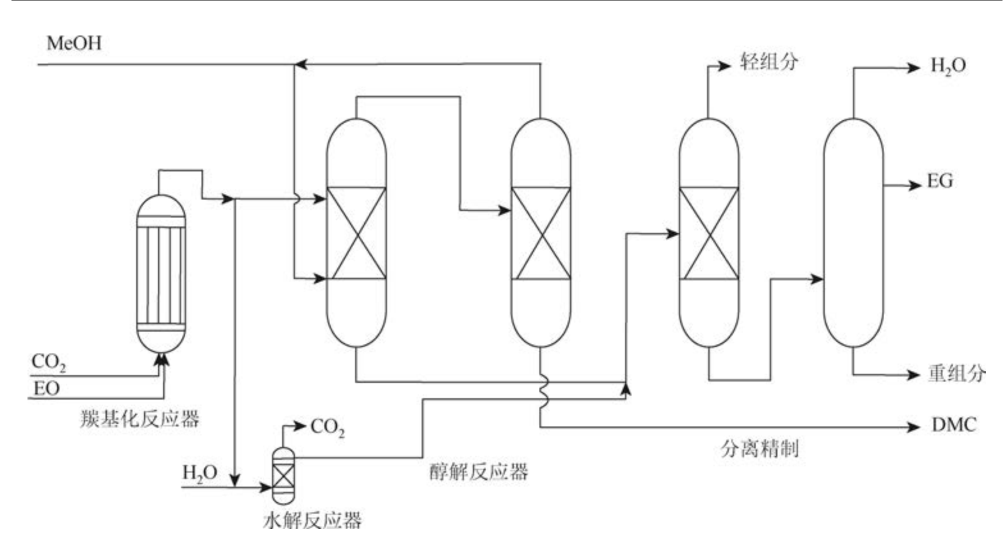



图 8.7　离子液体催化乙二醇节能型工艺（ILC 新工艺）流程

### 8.2.2　丙二醇合成中的羰基化反应过程

丙二醇为无毒的优良溶剂，广泛应用于食品、香料、化妆品、医药等工业部门，根据结构式分为 1, 2-丙二醇和 1, 3-丙二醇两种。其中，1, 3-丙二醇（1, 3-PDO）是无色透明无味的液体，与水、醇、醚等互溶，难溶于苯、氯仿。它与 1, 2-丙二醇一样在高温下与羧酸反应生成酯，与异氰酸盐及酸性氯化物反应生成聚氨酯。1, 3-PDO 在酸性催化剂条件下与醛酮反应生成二氧代烷，与二元酸反应生成聚酯。

1, 3-PDO 最主要的用途是作为单体与对苯二甲酸合成新型聚酯材料——PTT。1998 年 PTT 在美国被评为六大石化新产品之一，世界很多跨国化学工业公司如 Shell、DuPont 等都对它产生了浓厚的兴趣。研究表明 PTT 较其他二醇，如乙二醇、1, 4-丁二醇形成的 PET、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）具有更加独特的性质。PTT 纤维综合了尼龙的弹性、耐磨性和较好的耐疲劳性；腈纶的蓬松性、柔软性，较好的染色性和优良的色牢度；涤纶的抗皱性、尺寸稳定性和良好的耐热性等优点，加上本身固有的三维拉伸回复弹性，成为当今国际市场上开发的热门高分子材料之一。

1, 3-PDO 和 2, 6-萘二甲酸经缩聚后的产物聚萘二甲酸 PDO 酯（PTN）是新一代的聚酯，由印度 PFL 公司于 2004 年开发成功并投入生产。PTN 的突出特点是其玻璃化转变温度和熔点较低，分别为 72℃和 203℃，使它与 PET 易于形成合金，此合金又容易加工，冷却后变为无定形体，经加热或机械拉伸后又变为结晶体；再加工为塑料制品（如瓶坯、薄膜和薄片），比较“清洁”。在应力作用下引起的

结晶使 PIN 对二氧化碳、氧气和水蒸气具有良好的阻隔作用，可用于“共注射”（co-injected）瓶的内层，以保持瓶内饮料的味道和气味。

1, 3-PDO 的生产方法主要有化学合成法和生物发酵法，其中，化学合成法又包含环氧乙烷羰基化法、丙烯醛水合加氢法、甲醛乙醛缩合法、乙烯经 Prins 反应合成法、甘油化学法、葡萄糖酸催化法等。但目前实现工业化生产的工艺仅有两种，一种是环氧乙烷羰基化法（EO 羰基化法），是以环氧乙烷（EO）为原料经氢甲酰化反应得到 3-羟基丙醛（3-HPA），然后加氢得到 1, 3-PDO。另一种是丙烯醛水合加氢法（AC 法），即丙烯醛水合制 3-HPA，再加氢制得 1, 3-PDO，投资相对较低。

国际市场主要被德国 Degussa 公司、美国 Shell 公司和美国 DuPont 公司三家垄断。其中，Degussa 公司采用的是 AC 法，Shell 公司采用的是 EO 羰基化法，DuPont 公司采用的是自己创新的生物工程法（MF 法）。国内科研单位从 1996 年开始关注 1, 3-PDO 生产技术发展。1997 年国家开始同 DuPont 等国外公司进行技术转让谈判，但遭到拒绝。1998 年我国可以向国外企业高价进口 1, 3-PDO，国内大型石化公司也开始看好 PTT 聚酯项目，这促使国内一批科研单位开始研发 1, 3-PDO 生产工艺。

目前国内技术研究比较有代表性的有中国石化上海石油化工股份有限公司、黑龙江省石油化学研究院和中国石油兰州石油化工有限公司。开展丙烯醛法的研发单位主要有中国石化上海石油化工股份有限公司、中国石油兰州石油化工有限公司、黑龙江省石油化学研究院、华东理工大学等；开展环氧乙烷法的研发单位有中国石油化工股份有限公司北京化工研究院（以下简称中国石化北京化工研究院）、中科院兰州化物所等。但国内化学法生产 1, 3-PDO 的能力很小，大多仍处于小试、中试阶段，还没有实现工业化生产。

中科院兰州化物所于 20 世纪 90 年代末开始环氧乙烷羰基化法合成 1, 3-PDO 的探索，经过几年的不断研究，开发了环氧乙烷经氢酯基化反应生成 3-羟基丙酸甲酯中间体再进一步合成 1, 3-PDO 的新工艺路线。

2000 年之后，我国各种 1, 3-PDO 合成工艺路线的开发得到了迅速发展，企业也积极参与筹建 PDO 装置。最早的生产企业为山东邹平铭兴化工有限公司，设计能力 1000t/a，采用环氧乙烷羰基化加氢法工艺。

#### 1. 环氧乙烷氢甲酰化路线制备 1, 3-丙二醇

20 世纪 90 年代，Shell 公司对环氧乙烷羰基化法制备 1, 3-PDO 进行了系统研究[59,60]。该技术的优点在于：催化剂用量很少从而使费用大幅度降低，反应产物和催化剂容易分离、高沸点副产物很少、工艺先进、经济合理。

环氧乙烷羰基化法的流程如下：以乙烯为原料，在 280℃的高温下以银为催

化剂将乙烯氧化成环氧乙烷，以环氧乙烷和合成气为原料，通过羰基化和加氢反应合成 1, 3-PDO。该技术又可分为一步法和两步法（图 8.8）。一步法是将环氧乙烷在一定温度、压力和催化剂存在的条件下，与合成气一步直接转化为 1, 3-PDO。Hoechst Celanese 公司于 1989～1990 年开发了由环氧乙烷与合成气一步生产 1, 3-PDO 的工艺，催化剂为钌-膦配合物，助催化剂为水和多种酸。在反应温度 110～120℃、压力 6.9MPa 的条件下，1, 3-PDO 和 3-羟基丙醛的收率为 65%～78%。Union Carbide 公司则采用铑离子催化剂，并选用三乙醇胺为助催化剂，在温度为 110℃、压力为 6.9MPa 的条件下，1, 3-PDO 和 3-羟基丙醛的选择性可达 73%。Shell 公司在使用叔膦/羰基钴复合催化剂，反应温度为 105℃、压力为 9.7～10.4MPa、反应时间为 3h 的条件下，1, 3-PDO 和 3-羟基丙醛的选择性可达 85%～90%，环氧乙烷的转化率为 21%～34%，主要副产物为乙醛。



图 8.8　环氧乙烷氢甲酰化合成 1, 3-PDO 示意图

一步法由环氧乙烷羰基化所生成的稳定性较差的 3-HPA 直接进行加氢，对于提高反应的收率有利，并可以大大简化生产工艺流程，有效地降低了 1, 3-PDO 的生产成本。但是一步法制备 1, 3-PDO 过程中，反应液中存在含量较高的 3-HPA，这给 1, 3-PDO 的精制带来很大困难，特别是在生产高纯度 1, 3-PDO 时，微量的 3-HPA 或它分解产生的醛类物质会严重影响 1, 3-PDO 的质量，并导致下游产品 PTT 的特性黏度较低及色泽不合格。这也可能是环氧乙烷一步法虽然具有诸多优点但目前还无法实现工业化生产的主要原因[61]。

两步法是先将环氧乙烷在 85℃、反应压力 10MPa，催化剂存在下与 $CO/H_2$ 进行羰基化反应生成中间产物 3-HPA，再经固定床催化加氢制得 1, 3-PDO，这也是 1, 3-PDO 的主要生产工艺[62-64]。

该合成方法的关键在于催化剂的选择，当前环氧乙烷羰基化法所采用的催化剂主要包括钴系和铑系两大类。

1）钴系催化剂

钴系催化剂的开发经历了羰基钴催化剂、叔膦修饰的钴催化剂到非膦配位的钴催化剂研究历程。羰基钴催化剂主要是 $Co_2(CO)_8$，一般通过氯化钴与合成气（$H_2$ 和 CO）混合制得，反应中由 $Co_2(CO)_8$ 生成的 $HCo(CO)_4$ 是催化活性体。

Shell 公司最早使用 $Co_2(CO)_8$ 为催化剂进行 EO 的羰基化反应[65]，并开发了两步法工艺。以醚类如甲基叔丁基醚等惰性物质作为反应溶剂，向氢甲酰化反应生成的中间体产物混合物中加入含水液体，将大部分 3-HPA 萃取到含水液体中氢化，羰基钴则留在有机相中重复利用。此方法使反应产物和催化剂容易分离，使 3-HPA 的浓度提高到 35%以上，催化剂的循环使用率达 99.6%[66]。

中国石化北京化工研究院将 EO 与合成气通入有机溶剂中[67]，在羰基钴催化剂存在下先进行氢甲酰化反应，然后通入空气和氧气，使羰基钴催化剂氧化生成钴沉淀物，分离后再进行氢化反应，在 12MPa，合成气 $n(H_2)/n(CO) = 2∶1$ 条件下反应 1h，EO 转化率为 100%，HPA 选择性为 74%。因为羰基钴催化剂只能在高压下存在，又由于它生成的速度较慢，所以反应需要在高温高压下进行。该催化剂存在回收、循环及设备腐蚀问题，同时所得产物中的正异构比较低。

为了改善催化剂的活性，在羰基钴上键合叔膦配体，形成叔膦改性的配位催化剂。膦配体主要分为单齿和双齿，可以为烷基膦、芳基膦和杂环膦等。例如，在羰基钴催化剂上键合叔膦配体 1, 2-双（9-磷杂二环壬烷）乙烷，并将其部分氧化以提高活性[59]。还可采用双叔膦改性的羰基钴催化剂，并加入酸和金属盐（ⅡA、ⅡB、ⅢB 族和稀土金属系列）作助催化剂。

采用双齿膦，如双（二苯基膦）乙烷作配体[68]，P 与 Co 的摩尔比为 12∶5 时，EO 在 1h 内完成转换，反应速率增加一倍。另外，如果引入氧化膦，如三苯基氧化膦和三丁基氧化膦[69]，P 与 Co 的摩尔比为 13∶5 时，EO 转化率为 95%，TOF 为 $39h^{-1}$。

中科院兰州化物所以钴盐和有机膦配体为主催化剂，于 110～150℃、11～13MPa 条件下进行反应，EO 的转化率和 3-HPA 的选择性分别为 70%～80%和 85%～92%，但还未见放大实验的报道[70]。

虽然膦改性催化剂的稳定性和选择性提高，并且使反应条件缓和，但是成本较高，同时催化剂中的膦配体会部分解离，催化剂的回收也更加复杂。另外，在生成 3-HPA 时有大量二聚缩合物，如环状半缩醛 2-（2-羟乙基）-4-羟基-1, 3-二噁烷生成，这种二聚物与催化剂很难分离。因此开发成本低、活性高和易回收的催化剂成为研究热点。

Shell 公司后来对环氧乙烷羰基化法进行了改进，使之更为经济合理。催化剂采用非膦改性的 $Co_2(CO)_8$，且用量降至 0.05wt%～0.3wt%，使费用大幅度降低。$Co_2(CO)_8$ 由氢氧化钴、氧化钴、乙酸钴等为原料，在反应溶剂中与合成气直接制取，采用亲油性ⅤA 族元素（N、P、As）的季盐作助剂，四丁基乙酸膦等作助催化剂，大大提高了反应速率，使工业化生产成为可能[62,71-75]。

表 8.2 中列举了几种有代表性的非膦改性物质，包括：亲油性季铵盐、季鏻盐、季砷盐，亲油性伯胺、仲胺和叔胺，亲油性苯酚、酰胺、三苯砷、三乙基砷等。

**表 8.2　非膦改性催化剂的活性比较[76]**

| 非膦改性物质 | EO 转化率/% | 3-HPA 的 TOF/$h^{-1}$ | Co 回收率/% |
|---|---|---|---|
| 亲油性季铵盐 | 87 | 0～34.5 | 91.4～99.2 |
| 亲油性季鏻盐 | 70～89 | 30～45 | 93.2～99.5 |
| 亲油性季砷盐 | 80 | 43.5 | ＞99 |
| 亲油性叔胺 | 40～100 | 20.2～54 | 94～98.5 |
| 亲油性苯酚 | 98 | 25.9 | 96 |
| 叔砷 | 98 | 30.9 | 99 |

注：TOF（转化频率）用来表达催化速率

与加入叔膦配体催化剂时相比，加入亲油性叔胺时 EO 转化率可达 100%，3-HPA 的 TOF 值最高为 54$h^{-1}$，EO 转化率和 TOF 值都有所提高；加入亲油性苯酚和叔砷时 EO 转化率均达到了 98%，高于用叔膦配体催化剂时的值；亲油性季鏻盐或亲油性季砷盐加入时，3-HPA 的 TOF 值有所提高；而加入亲油性季铵盐时 EO 转化率略低，3-HPA 的最大 TOF 值没有明显变化。所以亲油性叔胺的优势最明显。与加入叔膦配体催化剂相比，Co 催化剂的回收更容易，回收率提高，均在 90%以上，其中亲油性季砷盐达到了高于 99%的回收率。另外，在羰基钴中加入伯胺和仲胺[77]、酰胺[78]作为非膦改性物质，在最初反应的 30min 内 TOF 值可由未加入时的 40$h^{-1}$ 分别提高到加入后的 71$h^{-1}$ 和 51$h^{-1}$，但更进一步的研究未见报道。

在 3-HPA 加氢反应中，Shell 公司采用含 Ni 50wt%的 $Ni/SiO_2/Al_2O_3$ 催化剂，在压力 6.9MPa，温度 50～80℃，3-HPA 为 3wt%～22wt%的条件下加氢，3-HPA 转化率达 100%，1, 3-PDO 选择性达 100%。

非膦改性催化剂还有一种是采用 *N*-杂环配体代替膦配体，*N*-杂环具有氧化稳定性更高、可商购、成本低以及能与第Ⅷ族过渡金属形成稳定配合物的潜在优势。采用二齿或多齿的 *N*-杂环化合物代替膦作配体时发现，*N*-杂环化合物和钌配位的效果比和钴配位的效果好[79, 80]。例如，$Rh_3(CO)_{12}$ 先与联吡啶在 CO 或合成气气氛中生成配位化合物，再与 $Co_2(CO)_8$ 通过氧化还原反应生成 CO-Ru-N 配位化合物。采用该配位催化剂一步合成 1, 3-PDO，当 $n(Co)/n(Ru)/n(N) = 1∶1∶2$，1, 3-二氧戊烷作溶剂，*N*, *N'*-二甲基十二烷胺作促进剂，反应温度为 90℃，合成气 $n(H_2)/n(CO) = 4$，压力 13.7MPa 时，1, 3-PDO 选择性为 74%，产率达 66%。

与叔膦配体改性催化剂相比，非膦改性催化剂的选择性和稳定性提高，成本降低，并且避免了膦配体分解对催化剂回收造成的困难，是一种成本低、活性高和易回收的催化剂。同时，非膦改性催化剂的种类比较多，各种类在选择性、稳

定性、转化率、回收率等方面有所不同，非膦改性催化剂的研究前景广阔，潜力非常大。

Shell 公司最近的研究成果是双金属钴-铁催化剂[81]，其中络合的配体可以为*N*-杂环、膦和卟啉。采用双金属钴-铁为催化剂，*N*, *N'*-二甲基十二烷胺作配体，1, 3-二氧戊烷作溶剂，当 $n(\mathrm{Co})/n(\mathrm{Fe}) = 33∶32$ 时，1, 3-PDO 收率为 5.6%（摩尔分数，基于加载的 EO）。双金属钴-铁催化剂在 1, 3-PDO 的一步合成中很有效，因而具有低成本替代物的优点。钌和铁形成的双金属钌-铁催化剂在一步合成 1, 3-PDO 的反应中，总选择性达 89%，TOF 最高为 $203\mathrm{h}^{-1}$。双金属钌-铁催化剂可以节省 4～5 倍的配体，因此降低了成本[82]。

双金属催化剂在 EO 羰基合成 1, 3-PDO 方面的研究比较少且没有系统化，但此类催化剂在活性、选择性和稳定性等方面的优势很明显，尤其是成本低，所以应加大对双金属催化剂的研究。

2）铑系催化剂

除 Shell 公司外，Hoechst Celanese 公司和联合碳化物化学品及塑料技术（Union Carbide Chemicals & Plastics Technology）公司也开发了氢甲酰化反应合成 1, 3-PDO 的生产路线。他们采用的是铑系催化剂，主要有复合金属催化剂、铑-膦催化剂和离子型催化剂三种[83,84]。

复合金属催化剂的研究工作较少，具有代表性的是将铑与碱金属复合[85]，如采用铑-锂复合催化剂和铑-铯复合催化剂，在压力约为 14MPa，温度为 110℃时，1, 3-PDO 的收率分别达 55.4%和 69.8%。对照实验中使用金属镁、锌、铜、锶与铑复合，均无 1, 3-PDO 生成。复合金属催化剂对压力和温度要求仍然比较高，1, 3-PDO 收率远低于用钴催化剂时的收率，因此远没有钴系双金属催化剂的效果好，但这种方法也为铑催化剂的研究提供了一种思路。

在对铑-膦催化剂的研究中[83,86]，铑的前体采用金属单质、金属氧化物、金属卤化物等，膦的前体为三烷基膦，如三丙基膦、三丁基膦、三环己基膦等，其中三环己基膦为最优选，并加入酸（HCl、HI、$H_3PO_4$）和碱金属盐（LiI、$CH_3COOLi$），收率为 70%～87%，HPA 时空收率最高可达到 0.739mol/h。

在铑-膦作为催化剂合成 1, 3-PDO 中可以加入甲基碘或 2-碘乙醇来调节催化活性[87]，其中加入甲基碘时收率为 66.14%，加入 2-碘乙醇时收率为 68.91%，略高于加入甲基碘时收率，与铑-铯复合金属催化剂相比，收率基本保持不变。

以$[\mathrm{Rh(CO)_2(acac)}]$作为铑源[84]，同时引入氧和膦配体，产物收率达到了 96%。与钴催化剂相比，此催化剂对压力的要求明显降低，一般为 7MPa，最低为 1MPa，产物收率有明显提高。但是由于铑催化剂昂贵，膦配体的加入使成本更高，限制了它的发展。

第ⅤA 族和第ⅥA 族元素的有机阳离子可以与含铑的阴离子簇制成离子型催

化剂，在 1, 3-PDO 的合成中，酸性条件下，选择性最高为 85%，TOF 最大为 $3.47h^{-1}$[88-90]。这种催化剂可在 0.3MPa 条件下单独制备，氢甲酰化反应不需要诱导期，降低了成本，而且 TOF 值稍高于铑-膦催化剂，但是与钴催化剂相比，产物选择性没有很大变化。

2. 环氧乙烷氢酯基化路线制备 1, 3-丙二醇

两步法过程中，中间产物 3-HPA 自身不稳定，受环氧乙烷氢甲酰化反应的启发，如果以醇类化合物替代合成气中的 $H_2$，即通过环氧化物的氢酯基化反应得到稳定的中间产物 3-羟基羧酸酯，然后再加氢使其转化为 1, 3-PDO，所得产品品质符合聚酯行业的要求。氢酯基化技术由戴维过程技术（Davy Process Technology）公司（以下简称 Davy 公司）和韩国三星先进技术研究院合作开发。该技术采用环氧乙烷氢酯基化生成羟基酯中间体，该中间体再利用 Davy 公司加氢和精制技术使其转化为 1, 3-PDO，所得产品纯度超过聚酯树脂要求值。该工艺可行性已经得到验证，目前正在进行工艺优化。中间产物 3-羟基羧酸酯是一类在常温下稳定的重要平台化合物（图 8.9），其分子中含有羟基和酯基两个官能团，可以发生酯基的定向氢化反应，获得生产聚酯的关键原料 1, 3-二元醇。此外，3-羟基羧酸酯还可以自身缩聚得到完全可生物降解的热塑性材料——聚羟基羧酸酯（PHA）。该类高分子聚酯材料不仅具有与通用塑料聚丙烯相似的物理特性（如能纺丝、压膜、注塑等），还有一般合成高分子材料没有的性质（如完全的生物可降解性、良好的

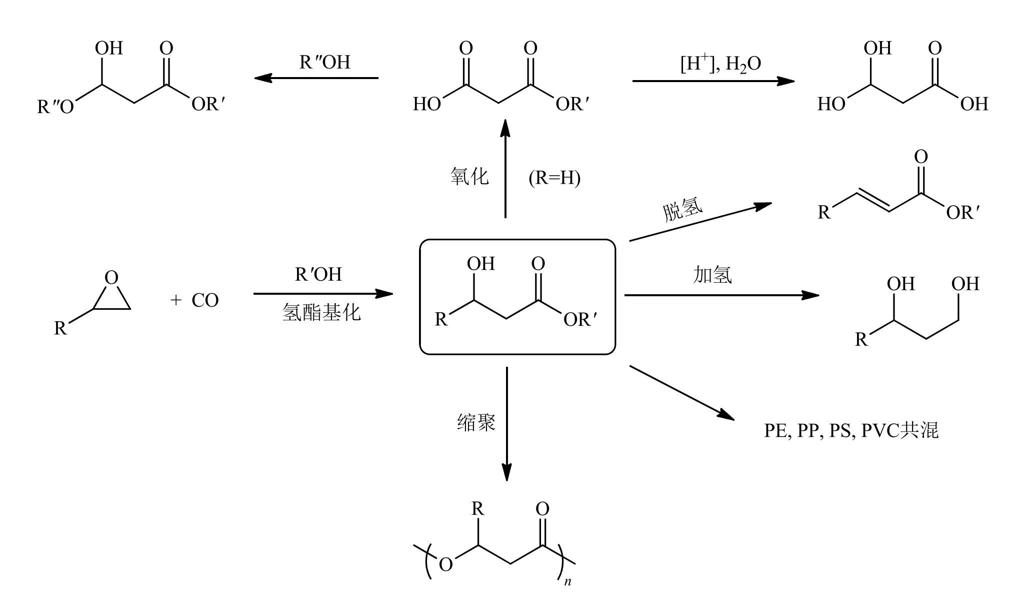



图 8.9 环氧化合物氢酯基化反应及 3-羟基羧酸酯应用示意图

生物相容性、独特的压电性以及光学活性等特殊性质），广泛用于食品包装、卫生医疗等行业取代传统的塑料制品。3-羟基羧酸酯在材料合成中更大的优势在于可以和通用塑料（如 PE、PP、PS、PVC 等）进行共混而得到生物崩坏性塑料，从而可以解决“白色污染”问题。

$Co_2(CO)_8$ 催化环氧丙烷氢酯基化合成 $\beta$-羟基丁酸甲酯的反应在 1961 年被首次报道[91]。在 130℃，CO 压力 24MPa 的条件下反应 4h，$\beta$-羟基丁酸甲酯的收率仅为 40%。所使用的催化剂体系要求严苛的反应条件，导致副反应很多。1966 年，Shell 公司[92]采用钴-膦配合物和苯基二甲胺催化剂体系催化 EO 的氢酯基化反应，在反应温度 80℃，反应压力大于 10MPa 条件下，EO 的转化率为 82%，3-羟基丙酸甲酯选择性为 74%。2001 年，Shell 公司又提出一种新方法[93]，以 $Co_2(CO)_8$/1,10-邻菲咯啉为催化剂，甲基叔丁基醚为溶剂，进行 EO 氢酯基化反应制备 3-羟基丙酸酯。在反应温度 90℃，反应压力 7.8MPa 的条件下反应 18h，EO 的转化率为 11%，3-羟基丙酸酯的选择性为 74%。采用铜锌催化剂，在 180℃，10MPa 条件下，对 3-羟基丙酸甲酯加氢可以获得约 60%收率的 1, 3-PDO。以 $Co_2(CO)_8$ 与 $ZnX_2L_2$（L = 吡啶、磷化氢；X = Cl、Br、I）为催化剂体系[94]，进行 EO 的氢酯基化反应，由于加入了 $ZnX_2L_2$，催化剂活性组分 $Co_2(CO)_8$ 活性大大增加。通过对最佳反应条件进行探索，发现温度升高，EO 的转化率增加，但是 3-HPA 的选择性和收率呈现先上升后下降的趋势，压力升高有利于 3-HPA 选择性和收率的升高。在反应温度 80℃、压力 8.3MPa、反应时间 2h 的条件下，3-HPA 的选择性和收率分别达到 96.3%和 92.1%。

以八羰基二钴为催化剂，3-羟基吡啶和少量水作助剂，可以催化环氧化物与一氧化碳和醇氢酯基化反应制备 3-HPA，再催化加氢制备 1, 3-PDO[95]。在反应温度为 75～80℃，压力为 5.5MPa，加入少量氢气的条件下反应 4h，3-HPA 的选择性可达 98%。加氢制备 1, 3-PDO 采用 $CuO\text{-}SiO_2\text{-}TiO_2$ 催化剂，3-羟基丙酸甲酯的转化率达 93.9%，1, 3-PDO 的选择性达 88.2%。这种方法反应设备简单，操作简便，反应条件温和，催化剂活性和稳定性好，且工艺操作无环境污染，生产成本低，引起了中石油等大型石化公司的关注。

### 3. 基于甲醇的 1, 3-丙二醇新路线

甲醇化工是 $C_1$ 化学的重要基础，甲醇羰基化合成乙酸技术的突破成为 $C_1$ 化学领域的亮点，也是羰基化学的重要成就。与乙烯法相比，甲醇羰基化路线具有一定优势，由此引起科技界对甲醇羰基化合成技术领域的重视，并且在一系列重要产品生产技术上获得了成功，如羰基化合成甲酸、乙酸、乙酸酐、DMC、高级醇、高级醛等。近年来，我国甲醇生产得到了前所未有的发展，充分利用我国的甲醇资源具有重要意义。

作为一类重要的基础有机化工原料，乙酸和乙酐及其下游衍生物被广泛地应用于医药、合成纤维、纺织、皮革、农药、橡胶和金属加工、食品以及精细化学品的合成。基于乙酸合成技术的日益完善，结合成熟的乙酸（或乙酸乙酯）氯化合成氯乙酸乙酯的工艺技术，可以将氯乙酸乙酯经过羰基化反应转化为丙二酸二乙酯，再经催化加氢即可得到丙二醇和乙醇（图 8.10）。由二元羧酸酯催化加氢得到的二元脂肪醇质量好、纯度较高，并且不含有害卤元素，因此被广泛研究。但是有关丙二酸二酯加氢制备二元醇的研究才刚刚起步。

图 8.10　基于甲醇的 1, 3-PDO 路线

图 8.10 所示路线中涉及两个重要的羰基化过程，即甲醇制乙酸和氯乙酸乙酯羰基化制丙二酸二乙酯。

1）甲醇羰基化制乙酸

乙酸又名醋酸或冰醋酸，是最重要的有机化工原料之一。最初，乙酸是通过乙醇的有氧发酵制得的，直到现在仍然是制乙酸的主要方法。第一个商业化制备乙酸的生产过程是基于乙醛的氧化。但是，该工艺要以有机汞作为催化剂，带来了严重的环境问题。20 世纪 50 年代，随着石油化工的发展，生产乙酸的原料转向了乙烯。在 20 世纪 50 年代和 60 年代，开发出了正丁烷和石脑油氧化制乙酸的工艺。通过这些正构烷烃直接氧化制乙酸的厂家主要有 Hoechst Celanese 公司（通过正丁烷氧化）和 BP 公司（通过石脑油氧化）。然而，这些工艺乙酸的产率都不高，只有 40%～50%，并且会产生大量的氧化副产物，如甲酸、异丙酸等，使得产品的分离变得复杂，而且成本很高。后来随着甲醇羰基化法生产乙酸工艺的改进和完善，甲醇羰基化法成为乙酸工业生产最主要的方法。

目前世界上生产乙酸采用的方法有乙醛氧化法、丁烷和石脑油氧化法以及甲醇羰基化法，其中低压甲醇羰基化法是 20 世纪 60 年代开发出的最先进的方法。目前采用甲醇羰基化法生产的乙酸总量占世界乙酸总产量的 60%以上[96,97]。

甲醇羰基化合成乙酸的反应活化能非常高，必须在催化剂作用下才能实现。羰基化法生产乙酸的核心课题一直是高性能的催化体系及其相应的工艺技术的开发。

磷酸催化体系是最早开发的甲醇羰基化催化体系之一。早在 1926 年，Hoechst Celanese 公司就申请了这方面的专利。以磷酸或酸性磷酸铝($AlPO_4·12H_3PO_4$)为催化剂，对甲醇进行羰基化反应。一个典型的反应过程是，将 100～180atm 的 CO 鼓泡到含有 5%～20%水的甲醇中，然后该混合物流经反应区，反应区温度为 300～400℃。反应区内充满碳或者石墨浸制的磷酸或者酸性磷酸铝。该过程如果使用大大过量的 CO，则水比可以非常低，或者不使用水。在 1928 年，Hoechst Celanese 公司改进了这一工艺，以含有 0.2%～0.5%金属铜的焦磷酸为催化剂，反应压力 100～160atm，温度 285～315℃，并首次在催化剂中加入甲酸铁或者甲酸锰作为促进剂[98-101]。然而这一催化体系需要使用大量的磷酸，并且反应温度和压力都很高，未得到大规模的工业应用。

20 世纪 30 年代，DuPont 公司开发了一系列通过甲醇、甲基卤和二甲醚等在三氟化硼的催化下进行羰基化生产乙酸的工艺[102-104]。特别是对于甲醇，三氟化硼的用量为 20%～50%，反应温度为 180～275℃，反应压力为 350～700atm。反应基于原料甲醇产生 7.3%游离的乙酸酯和 60%的乙酸与三氟化硼的加成产物。该工艺过程反应温度和压力都过高，并且需要大量的三氟化硼，每 1mol 的三氟化硼只能生产 2mol 的乙酸及其衍生物，也不适合大规模的工业生产。

在同一时期，DuPont 公司还开发了一系列工艺过程，包括以碱金属卤化物（375℃，700atm[105]）、“气体吸收剂”（如硅、锰、铝、钛、锆、钨）等的氧化物或其混合物（300℃，700atm[106]）、卤代有机酸/活性炭（325℃，700atm[107]）、卤代烃/活性炭（325℃，700atm[108]）、铬、钼、钨、铀酸与硅胶或氧化铝以及活性炭等的混合物（250℃，700atm[109]）催化甲醇的羰基化。在所有这些工艺过程中，CO∶甲醇∶$H_2O$∶$H_2$ 的摩尔比均为 85∶5∶5∶5，催化剂用量均为 1%～2%。这些工艺过程需要的压力过高，不适合大规模的工业生产。

20 世纪 50 年代，Hoechst Celanese 公司又开发了金属碘化物，特别是二碘化镍催化甲醇羰基化的工艺[110,111]。该工艺使用活性炭负载的 $NiI_2$，反应温度在 200℃左右，压力在 20atm 左右，反应时间仅 2～3min，甲醇转化率达 60%～65%，主要产生乙酸；在催化剂使用 600h 后，甲醇转化率降低到 50%左右，并开始出现乙酸甲酯。该过程也没有实现工业化。

1960 年，BASF 公司公开了改进的甲醇羰基化工艺，以羰基钴为催化剂，以碘化物为促进剂，在 250℃，670atm 下反应。该过程乙酸基于甲醇和 CO 的产率分别为 90%和 70%。这是第一套用于工业生产乙酸的甲醇羰基化工艺。因其反应压力较高，被称为甲醇羰基化制乙酸的“高压法”。由于该方法存在操作压力高，需要采用昂贵的耐腐蚀材料，副产物多及精制流程复杂等缺点，目前只有德国 BASF 公司一套装置在运行[96]。

1968 年，Monsanto 公司开发出了铑基催化剂在碘甲烷的存在下进行甲醇羰基

化的工艺。与BASF公司的“高压法”工艺相比，温度从250℃降低到了150～200℃，压力从 600 多大气压降低到了 30～60atm，而产率基于甲醇和 CO 则分别从 90%和 70%提高到了 99%和 85%。由于该工艺需要的压力相对较低，因此被称为甲醇羰基化制乙酸的“低压法”，并于 1970 年实现工业应用。到 20 世纪 90 年代后期，全世界甲醇羰基化法生产的乙酸 90%以上都是采用的“低压法”工艺。但是，此工艺也存在一些缺点：①主催化剂金属铑价格昂贵；②Rh(Ⅰ)催化剂活性物种不稳定，在 CO 压力不足时易被氧化成 Rh(Ⅲ)而从体系中沉淀出 $RhI_3$；③反应体系中存在 14%～15%的水，造成产物分离困难，增加能耗；④碘化物的存在会严重腐蚀设备[112,113]。

为了改进 Monsanto 工艺，许多公司做了不懈的努力。Hoechst Celanese 公司在体系中加入大量的碘化锂（16%～20%）促进剂，提高了催化剂的稳定性，大大降低了反应体系中水的量（从 14%～15%降低到最低可达 2%）。但是这种改进的 Monsanto 工艺也具有一定的缺点，如降低水比并使用碘化物促进剂，提高了体系中碘的浓度，同时也提高了最终产品中碘化物的浓度[114-116]。

UOP 公司和日本 Chiyoda 公司联合对 Monsanto 工艺的催化剂进行了改进，开发了聚乙烯基吡啶树脂负载的铑催化剂，该催化体系对于原料 CO 的纯度要求不高，一般为 90%～98.5%即可，乙酸基于甲醇和 CO 的收率分别为 99%和 92%。与 Monsanto 工艺要求使用锆材不同，这一工艺对于设备的要求也降低了，采用较便宜的钛材即可。该工艺已经完成中试并在我国贵州兴建了年产 3.6 万 t 乙酸的生产线[117,118]。

BP 公司开发了一种新的甲醇羰基化制乙酸的工艺，名为 Cativa™。该工艺使用铱-铑催化体系，采用碱金属或碱土金属的碘盐或者季铵碘盐或季鏻碘盐作为稳定剂。由于降低了反应体系的水比，建设和操作成本都降低了。在保持与 Monsanto 过程相同催化活性的情况下，该工艺能节省 30%的建厂投资，增加 35%～40%的乙酸生产能力。Cativa™ 过程的主要优点是：①较高的反应器生产效率；②催化剂稳定性好；③较少地依赖 CO 的分压，从而提高了基于 CO 的产率（大于 90%）；④水的浓度较低，减少了分离过程从而降低了投资；⑤减少了副产物丙酸的生成；⑥减少了副产物乙醛的产生进而提高了产物乙酸的质量[119-121]。

目前，工业上羰基化法生产乙酸的工艺是主流工艺，但是仍然存在一些缺点：①以昂贵的铑或者铱为催化剂，成本较高；②均相反应，催化剂容易流失并且造成分离上的困难；③反应中用到大量的碘甲烷和碘化物稳定剂，腐蚀严重，因此反应器材必须采用昂贵的锆材或者哈氏合金。鉴于此，甲醇羰基化法制乙酸的工艺可以从以下几个方面进行改进：①开发新的催化剂，代替铑或者铱催化剂，或者开发新的配体和载体或添加剂，减少催化剂的流失；②开发多相催化反应体系，以负载型催化剂催化气/液相反应；③开发无碘工艺。

2003 年，江苏丹化集团有限责任公司、中国科学院和北京大学合作，建成了国内第一套羰基化合成乙酐装置，装置规模为 2 万 t/a[122]。

2）氯乙酸乙酯羰基化制丙二酸二乙酯

丙二酸及其衍生物是重要的精细化工原料和中间体，广泛应用于制药、香料、聚酯等工业，在有机合成中有著名的丙二酸二酯合成法。丙二酸还是新陈代谢的中间体，其衍生物具有生物活性。作为医药中间体，丙二酸及其衍生物被用于合成巴比妥酸，氨基酸，维生素 $B_1$、$B_2$ 和 $B_3$，安眠药物和苯基保泰松等多种药物。目前，丙二酸二酯在工业上主要由氯乙酸和氰化钠合成，反应式如下：

$$\mathrm{Cl{-}CH_2COOH + NaOH + NaCN \longrightarrow CNCH_2COONa \xrightarrow{HCl}}$$

$$\mathrm{CNCH_2COOH \xrightarrow[\text{② } H_2SO_4]{\text{① } NaOH(aq)} CH_2(COOH)_2}$$

$$\mathrm{CNCH_2COOH \xrightarrow{2ROH/H_2SO_4} CH_2(COOR)_2}$$

该法工艺流程长，总收率低，且使用了剧毒物质氰化钠，给操作和废液处理带来极大困难。若以丙二酸二乙酯的合成为例，整个反应的原子利用率仅为 31%，不符合当前绿色化学发展的趋势。为此，近年来曾相继开发出一些新的丙二酸及其衍生物的合成方法，如丙烯或丙烯腈氧化法、以乙烯酮为原料的合成法、乙酸钾或乙酸酯的羰基化法和卤代乙酸酯的羰基化法等（表 8.3）。

**表 8.3　丙二酸二乙酯的合成方法比较**

| 合成方法 | 主要工艺过程 | 优点 | 缺点 |
|---|---|---|---|
| 氰化钠法[123,124] | 氯乙酸和碳酸钠中和生成氯乙酸钠，再与氰化钠进行氰化、水解生成丙二酸钠，干燥后在硫酸存在下与乙醇进行酯化 | 工艺比较成熟 | 工艺流程长，收率低，使用剧毒物质氰化钠，污染环境 |
| 催化羰基化法[124-131] | 在羰基化催化剂存在条件下，氯乙酸乙酯与一氧化碳、乙醇一步合成 | 工艺流程短，选择性高，收率高，反应条件温和，对环境无危害 | 催化剂的分离、回收问题未解决 |
| 酯交换法[132] | 丙二酸二甲酯和乙醇进行酯交换合成 | 工艺流程短，收率高 | 原料昂贵 |
| 乙烯酮合成法[133] | 三苯基膦钯为催化剂，四氯乙烷为溶剂，乙烯酮、一氧化碳和亚硝酸酯反应 | 催化剂活性高，可循环使用 | 乙烯酮不稳定、易爆炸，反应条件比较苛刻 |
| 丙二酸合成法[134-136] | 丙二酸和无水乙醇在催化剂存在条件下直接酯化合成 | 催化剂活性高，反应条件温和，对环境无危害 | 原料比较昂贵 |

其中，在过渡金属配合物的催化作用下，通过卤代乙酸酯、CO 和醇的羰基化反应合成丙二酸及其衍生物是一种更为经济和绿色环保的方法（图 8.11），具有工艺流程短、原料来源广泛、对环境无危害且经济效益好的优点，成为近年来研究的热点。目前德国的 Hüls 化学公司和日本的三菱化学均已将该法实现了工业化[137]。

$$R^1OC(O)CH_2Cl + CO + R^2OH \xrightarrow[\text{碱}, T, P]{\text{催化剂}} R^1OC(O)CH_2C(O)OR^2 + HCl$$

$R^1$ = Me, Et, …　　$R^2$ = Me, Et, $^i$Pr, $^t$Bu, …

催化剂: $Co_2(CO)_8$, $Na[Co(CO)_4]$; $Pd(PPh_3)_4$, $PdCl_2(PPh_3)_2$

碱: $NaHCO_3$, $Na_2CO_3$, $K_2CO_3$, $Et_3N$, …

$T$: 20～110℃　　$P$: 1～100bar

图 8.11　催化羰基化法合成丙二酸二酯

通常，Fe、Co、Ni、Rh 和 Pd 等第Ⅷ族过渡金属元素的配合物能催化卤代乙酸酯经羰基化反应合成丙二酸及其衍生物。其中文献报道最多、催化效果最佳的为羰基钴配合物，且大多以 $Co_2(CO)_8$ 为催化剂前体。

Dynamit Nobel 公司在 $Co_2(CO)_8$ 为催化剂前体的体系中，应用碱金属化合物控制反应液的 pH≤8.5，获得了高产率的丙二酸二乙酯，使羰基法的工业化成为可能[138-140]，该过程反应式如下：

$$R^1OC(O)CH_2Cl + CO + R^2OH + K_2CO_3 \xrightarrow{Co_2(CO)_8} R^1OC(O)CH_2C(O)OR^2 + KCl + KHCO_3$$

在固-液相转移条件（solid-liquid phase transfer condition）下，使用 $PdCl_2(PPh_3)_2$ 和 $Co_2(CO)_8$ 或 $CoCl_2$ 作催化剂，在温和的反应条件下可以得到高产率的丙二酸二酯（表 8.4）。

**表 8.4　卤代乙酸酯经羰基化反应合成丙二酸二酯[141]**

| $XCH_2COOR$ | 催化剂 | 溶剂 | 温度/℃ | $P_{CO}$/MPa | 产物 | 产率/% |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| $ClCH_2COOEt$ | $CoCl_2·6H_2O$ | $C_2H_5OH$ | 70～80 | 1～1.5 | $CH_2(COOEt)_2$ | 96 |
| $ClCH_2COOEt$ | $Co_2(CO)_8$ | 甲苯 | 50～55 | 8.0 | $CH_2(COOEt)_2$ | 95 |
| $ClCH_2COOEt$ | $Co_2(CO)_8/(n\text{-}C_4H_9)_4N^+I^-$ | 苯 | 25 | 0.1 | $CH_2(COOEt)_2$ | 95 |
| $BrCH_2COOEt$ | $Co_2(CO)_8/(n\text{-}C_4H_9)_4N^+I^-$ | 苯 | 25 | 0.1 | $CH_2(COOEt)_2$ | 94 |

续表

| $XCH_2COOR$ | 催化剂 | 溶剂 | 温度/℃ | $P_{CO}$/MPa | 产物 | 产率/% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $ClCH_2COOEt$ | $PdCl_2(PPh_3)_2/(n\text{-}C_4H_9)_4N^+I^-$ | $C_2H_5OH$ | 100 | 0.68 | $CH_2(COOEt)_2$ | 70 |
| $ClCH_2COOMe$ | $Na[Co(CO)_4]$ | $CH_3OH$ | 50 | 0.1 | $CH_2(COOMe)_2$ | 20 |

由于 $Co_2(CO)_8$ 需要在 100bar 以上的高压条件下合成，且极不稳定又难以储存运输，因此原位合成羰基钴催化剂成为之后研究的主题。例如，采用无水氯化钴和 $NaBH_4$ 在 CO 气氛中原位合成羰基钴催化剂，四乙基碘化铵或四丁基碘化铵（$Bu_4NI$）为相转移催化剂，使用无机碱 KOH 的乙醇/THF（1∶1，体积比）溶液，并额外加入 $NaHCO_3$ 和 $K_2CO_3$ 维持体系的弱碱性，避免了副反应的发生，丙二酸二乙酯产率可达 83.8%。但是，该法使用的相转移催化剂价格过高，限制了它的应用，而且反应中副产物的产生并未深入研究[142]。用铁合金粉或锌粉、硫代硫酸钠原位合成 $Na[Co(CO)_4]$，在没有相转移催化剂存在下，同一反应釜中加入氯乙酸乙酯和甲苯溶剂，在温和反应条件（15～16bar，60℃）下，丙二酸二乙酯产率可达 90%。该法极大地简化了生产工艺，但催化剂的回收问题并未得到解决[143]。

催化羰基化法从氯乙酸甲酯出发合成丙二酸二甲酯的研究较少，原位法合成的不同类型的四羰基钴/咪唑离子液体催化剂可用于催化该反应。研究表明，1-丁基-3-甲基咪唑羰基钴离子液体[BMIM][$Co(CO)_4$]不仅具有高的催化活性，而且对空气和水有较好的稳定性，产物丙二酸二甲酯选择性好。在 20bar 的 CO 压力、85℃下反应 3h，[BMIM][$Co(CO)_4$]催化剂循环使用 4 次，氯乙酸甲酯的平均转化率为 94.3%，丙二酸二甲酯的平均选择性和平均产率分别为 98.5%和 92.9%[144]。然而，反应中使用的催化剂量很大（10mol%），流失问题仍然存在，且离子液体的分离操作烦琐。

钯催化氯乙酸酯羰基化合成丙二酸二酯的报道不多，且结果不理想。例如，使用 $PdCl_2(PPh_3)_2$ 作催化剂[145]，$Bu_4NI$ 作相转移催化剂，$NaHCO_3$ 为碱，在压力为 7bar，温度为 100℃的温和条件下，在乙醇溶剂中进行氯乙酸乙酯的羰基化，反应 24h，丙二酸二乙酯产率为 70%，在没有相转移催化剂存在的条件下得不到产物。

使用相同的钯催化剂，于 115℃、20bar CO 条件下，以 $Et_3N$ 为碱，KI 为助剂，反应 48h 后，底物氯乙酸乙酯的转化率达到 92.5%，但产物丙二酸二乙酯的选择性仅为 67.5%[146]。该体系反应温度高，生成的副产物多，产物精制困难，而且催化剂用量较大，不宜于工业应用。$Pd(PPh_3)_4$ 也可以作为催化剂用于氯乙酸乙酯羰基化[147,148]，在温和的条件（70℃，1bar CO）下，以碳酸氢钠为碱，加入 $Bu_4NI$

作为相转移催化剂，反应 7h 可得到 95.4%的氯乙酸乙酯转化率和 97%的丙二酸二乙酯选择性。尽管如此，由于 $Pd(PPh_3)_4$ 催化剂合成烦琐，且极不稳定，因此不利于进一步研究。

# 8.3　基于 $C_2$ 烯羰基化转化的甲基丙烯酸甲酯合成

甲基丙烯酸甲酯（methyl methacrylate，MMA）为无色易挥发液体，低毒，带有醚类香味，是一种重要的有机化工原料，主要作为聚合单体用于生产聚合物[如有机玻璃(PMMA)]和共聚物（如 MBS 树脂、透明 ABS 树脂等），还可通过酯交换生产甲基丙烯酸高碳酯。可以说 MMA 是航空航天、电子信息、光导纤维、光学镜片、机器人等高端材料的基础原料。我国 MMA 用量全球第一，对外依存度高于 60%，年需求增长率高于 10%，属于有机化工进口依存度最高的十大产品之一[149]。

## 8.3.1　国内外 MMA 生产状况

国外 MMA 主要用于生产丙烯酸树脂和塑料（有机玻璃），其次是用来生产表面涂料，三方面的消费构成比例大体相当。

国内主要用于生产有机玻璃及塑料助剂 ACR（acrylic copolymer，丙烯酸共聚物）和 MBS（methyl methacrylate-butadiene-styrene，甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯），其余还用于生产模塑料、挤出料、齿科材料、纺织上浆剂、乳胶增塑剂、丙烯酸涂料、金属黏合剂、腈纶聚合的第二单体等。其消费结构为有机玻璃占 60%，塑料助剂 ACR 和 MBS 占 12%，其他领域占 28%。

前瞻产业研究院发布的《2017—2022 年中国 MMA 行业市场前瞻与投资规划分析报告》数据显示，截至 2016 年全球 MMA 总产能为 485.4 万 t，全球范围内只有我国江苏、山东分别有一套 10 万 t/a 新建、2.5 万 t/a 扩建 MMA 装置投产，开工率在 80%左右。

由于 MMA 生产属技术密集型行业，因此生产主要集中在美国、西欧和日本三个发达国家和地区，约占世界总生产能力的 83%，其他地区现有和在建的较大规模 MMA 生产装置大部分也属于西欧、美国、日本生产公司的合资公司或子公司。

随着三菱丽阳璐彩特国际(中国)化工有限公司新建 9 万 t/a 装置的建成投产，截至 2016 年我国 MMA 总产能达到 87.3 万 t/a，成为仅次于美国的全球第二大生产国家。

欧洲 MMA 产能共 83.6 万 t，其中，德国、英国分别为 35.6 万 t、20 万 t，是欧洲产能最大的两个国家。

日本以 56.5 万 t 位列全球第三大 MMA 生产国，主要生产企业有三菱丽阳株式会社（以下简称三菱丽阳）、旭化成株式会社、住友化学株式会社、可乐丽株式会社、三菱瓦斯化学等。

自 2009 年收购 Lucite 国际公司后，三菱丽阳成为全球最大的 MMA 生产企业，截至 2016 年其全球产能达到 139.3 万 t，占到全球总产能的 28.64%；其次是赢创德固赛，2016 年其全球产能为 56.9 万 t，占全球总产能的 11.72%；陶氏化学公司收购罗门哈斯后，其 MMA 产能达到 47.5 万 t，占全球总产能的 9.79%，位列第三。

Lucite 国际公司采用先进工艺取代了传统的丙酮氰醇法（ACH 法），缩短了工艺流程，降低了成本。相比之下，国内 MMA 生产装置相对落后，生产效率低，工艺路线复杂，污染严重，随着 MMA 需求量的逐年递增，开发制备 MMA 的新工艺具有广阔的前景。

### 8.3.2 MMA 生产工艺

MMA 的开发和应用主要是 20 世纪的成就。1865 年，MMA 在实验室中被首次合成出后，人们初步认识了它的基本性能。1910 年，德国化学家 Otto Rohm 第一个试制成功 PMMA，奠定了 MMA 类单体的应用基础。鉴于 MMA 在有机合成和工业生产中的重要作用，人们一直没有停止对其工艺的研究及开发。1934 年，英国 ICI 有限公司开发成功具有划时代意义的丙酮氰醇工艺，并于 1937 年首先实现工业化，是目前仍被广为采用的 MMA 主要生产方法，约占全球的 70%，主要集中在北美、西欧、中国。随着各国对环境、资源的更加重视，以及科学技术的不断发展，多种相对经济、绿色的工艺路线应运而生。20 世纪 80 年代以日本触媒株式会社为代表的异丁烯（叔丁醇）氧化法，BASF 公司为代表的乙烯、丙烯羰基化法和日本旭化成株式会社为代表的甲基丙烯腈法的开发成功，标志着合成 MMA 方法趋于多样化（图 8.12）。MMA 生产工艺按其使用原料的碳数不同，可分为 $C_2$ 路线、$C_3$ 路线和 $C_4$ 路线。目前这三大路线都有工业化装置，MMA 主要生产路线如图 8.13 所示。

在图 8.13 所示的 MMA 合成路线中，以乙烯、丙烯、丙炔为原料的合成路线都属于羰基化学的范畴，其中乙烯法由德国 BASF 公司开发，共有 3 种工艺路线：丙醛工艺、丙酸工艺和丙酸甲酯工艺（图 8.14）。目前只有丙醛工艺和丙酸甲酯工艺实现了工业化。

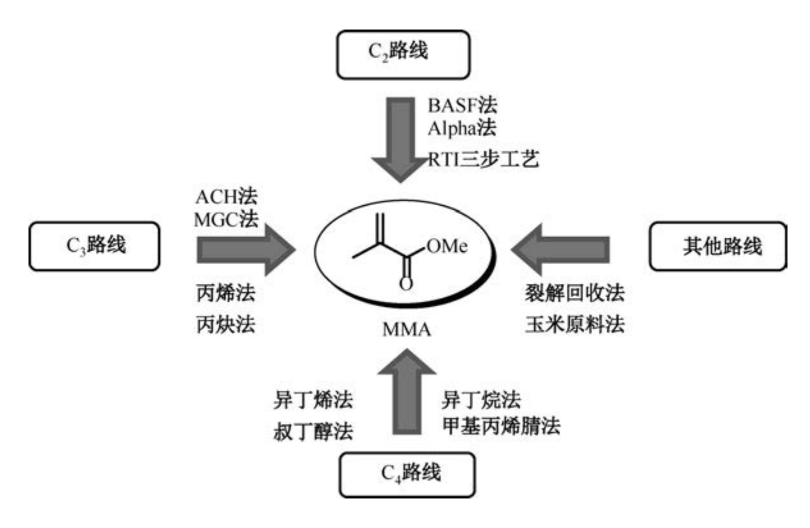



图 8.12　MMA 合成多元化原料路线

丙酮 —HCN→ 丙酮氰醇 —$H_2O$→ α-羟基异丁酰胺 —甲酸→ α-羟基异丁酸甲酯 —$-H_2O$→ MMA

丙酮氰醇 —$H_2SO_4$ 加热→ 甲基丙烯酰胺硫酸盐 → MMA

异丁烯/叔丁醇 —$NH_3$、$O_2$→ 甲基丙烯腈 —$+H_2O$→ 甲基丙烯酰胺硫酸盐

异丁烯/叔丁醇 —$O_2$→ 甲基丙烯醛

异丁烯/叔丁醇 → 甲基丙烯酸

异丁烷 —$-H_2$、$O_2$→ 甲基丙烯醛

甲基丙烯醛 —$O_2$→ 甲基丙烯酸 —$CH_3OH$→ MMA

甲基丙烯醛 —$CH_3OH$、$O_2$→ MMA

乙烯 —CO、$H_2$→ 丙醛 —$O_2$→ 丙酸 —$CH_3OH$→ 丙酸甲酯 —$CH_2O$→ MMA

丙醛 → 甲基丙烯醛

乙烯 —CO、$CH_3OH$→ 丙酸甲酯

丙烯 —CO、$H_2$→ 异丁醛 → 异丁酸 —$-H_2$→ 甲基丙烯酸 —$CH_3OH$→ MMA

异丁酸 —$CH_3OH$→ 异丁酸甲酯

丙烯 —$CH_3OH$、CO→ 异丁酸甲酯 —$-H_2$→ MMA

丙炔 —$CH_3OH$、CO→ MMA

图 8.13　MMA 合成线路汇总示意

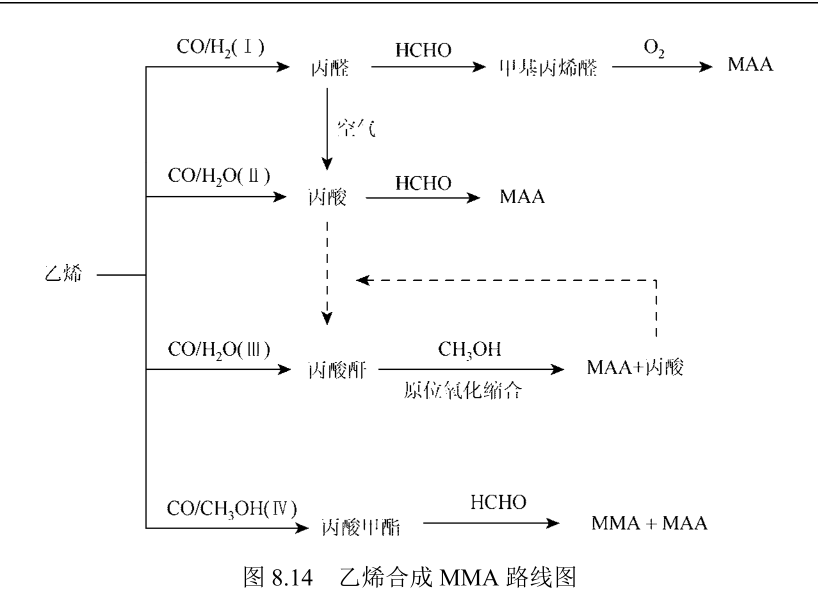



图 8.14　乙烯合成 MMA 路线图

1. 乙烯羰基化工艺路线

乙烯羰基化工艺是由德国 BASF 公司开发并投入工业运转的，因此又称 BASF 工艺。这是目前唯一以 $C_2$ 烯烃为原料工业化生产 MMA 的工艺，1988 年 6 月在德国路德维希港建成一套生产能力为 35kt/a 的装置[150]。该工艺主要包括：①以乙烯与合成气为原料，在 110℃和 3MPa 压力及 Rh-Pt 配合物催化剂的作用下，进行羰基化合成丙醛；②甲醇与纯氧进入管式反应塔，在 320℃和 0.4MPa 压力及钼酸铁催化剂的作用下合成甲醛；③丙醛和甲醛进入缩合反应器，与二甲胺发生反应，在乙酸存在的条件下生成曼尼希盐，该中间体分解成甲基丙烯醛（MAL）和二甲胺；④MAL 经空气氧化生成甲基丙烯酸（MAA）；⑤MAA 经分离提纯后与甲醇在离子交换树脂催化下进行酯化反应生成 MMA。反应过程如下：

$$H_2C{=}CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CHO$$

$$CH_3CH_2CHO \xrightarrow{HCHO} H_2C{=}C(CH_3){-}CHO$$

$$H_2C{=}C(CH_3){-}CHO \xrightarrow{O_2} H_2C{=}C(CH_3){-}COOH$$

$$H_2C{=}C(CH_3){-}COOH \xrightarrow{CH_3OH} H_2C{=}C(CH_3){-}COOCH_3$$

该过程 MMA 总体收率为 89.05%。它的优点是原子利用率较高（达到 64%），

工艺较简单，反应条件温和，特别是与大型石化乙烯装置联合一体化生产更具优势。这一路线的欠缺之处是生产中有中间产物甲基丙烯醛，而甲基丙烯醛的氧化成本很高，所使用的催化剂寿命短，生产不够稳定。BASF 公司在丙醛生产时利用了其原有的设备，但如果新建一套装置的话，投资费用过高。BASF 公司在路德维希港建有一套 35kt/a 的装置，之后再没有新装置建成。目前，乙烯羰基化法生产技术由 BASF 公司垄断并独家使用，且从未对外转让或合资兴建 MMA 装置。

2. *α*-MMA 工艺

乙烯经羰基化合成及酯化反应生产丙酸甲酯，再与甲醛反应生成 MMA。该路线主要由 Shell 公司开发，其他公司如 BASF、Monsanto、SD 及 Rohm&Hass 也进行了相关研究。Shell 公司将该工艺成功通过 ICI 有限公司转移给英国 Lucite 国际公司。2000 年，Lucite 国际公司对该生产工艺进行了突破性的改进，新工艺称为 *α*-MMA 工艺（Alpha 法），是以煤化工产品乙烯和合成气为原料生产 MMA 的路线[151,152]。该工艺路线主要分两步：第一步乙烯与甲醇、CO 反应生成丙酸甲酯（MEP），采用的钯基均相羰基化催化剂具有高活性、高选择性（99.9%）和使用寿命长的特点，反应在温和的条件下进行，对装置的腐蚀性较小，从而减少了建设材料的资金投入；第二步利用 MEP 与水形成共沸的性质除去工业甲醛中的水，在无水条件下发生羟醛缩合反应生成 MMA，采用专用的多相催化剂，具有较高的 MMA 选择性（超过 96.0%），然后采用分馏法将 MMA 从反应产物中分离出来。反应式如下：

$$H_2C{=}CH_2 + CO + CH_3OH \longrightarrow CH_3CH_2COOCH_3$$

$$CH_3CH_2COOCH_3 + HCHO \longrightarrow CH_2C(CH_3)COOCH_3 + H_2O$$

据 Lucite 国际公司称，该工艺中间体的收率非常高，第一步高达 99.9%，第二步可以达到 93%～95%。2006 年 Lucite 国际公司将该路线实现工业化，并于 2008 年在新加坡裕廊岛建成投产了 12 万 t/a MMA 的首套装置（现已被日本三菱丽阳收购），同时在沙特朱拜勒新建的一套 25 万 t/a 装置已经开始商业化运行，为常规装置规模的 2 倍以上。*α*-MMA 工艺具有如下特点：无须酸回收装置，不生成异丁烯醛中间产物，工艺条件温和，不使用有毒或有腐蚀性的化学品，其维护费用比现有技术要低得多；另外，催化剂活性高，使用寿命长，产品收率大为提高，唯一的副产物是水和重质酯类，重质酯类可以作为燃料加以利用。*α*-MMA 法新技术与现有 ACH 和异丁烯路线相比，MMA 的生产成本可降低 40%左右。

鉴于 Alpha 法是一条适合我国国情的绿色清洁生产工艺，具有诸多优势，国内多家研究机构对该技术的合成工艺和催化剂开展了研究。中国石化北京化工研究院用乙烯和 CO 加氢气的混合气体，在 150～200℃下使乙烯发生低压羰基化反

应生成丙醛，经冷凝、精馏、脱水后再在纯氧作用下液相氧化成丙酸，丙酸与甲醛水溶液气相反应成 MAA，再用于生产 MMA。

中科院过程所历时十余年，成功研发了“离子液体催化乙烯-合成气制 MMA 成套技术”。该技术将离子液体作为催化剂或溶剂引入到 MMA 合成过程，以煤化工下游产品乙烯、合成气、甲醛、甲醇为原料，经氢甲酰化、羟醛缩合、醛氧化、酯化四步反应制备 MMA。该工艺原理与 BASF 工艺相同，但是在所用催化剂和具体工艺设计上具有创新性。中科院过程所与河南能源化工集团有限公司合作共同推进新技术产业化，于 2018 年建成首套千吨级工业试验装置并成功实现了稳定运行，产品性能优异，验证了技术的可靠性和先进性。

3. RTI-Eastman-Bechtel 工艺

RTI-Eastman-Bechtel 工艺是由 RTI（Research Triangle Institute，三角研究所）、Eastman 和 Bechtel 合作开发的一项基于煤基合成气的乙烯羰基化路线[153,154]。该工艺先使乙烯在 Mo 系催化剂的作用下加氢羰基化生成丙酸，再由 $Nb_2O_5/SiO_2$ 系列催化剂催化丙酸与甲醛缩合生成 MAA，最后酯化生成 MMA，反应路径见图 8.15。

步骤1：乙烯羰基化制丙酸(1)及丙酸酐(2)

$$H_2C{=}CH_2 + CO + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2COOH \qquad (1)$$

$$CH_3CH_2COOH + CO + H_2C{=}CH_2 \longrightarrow (CH_3CH_2CO)_2O \qquad (2)$$

步骤2：丙酸与甲醛缩合

$$(CH_3CH_2CO)_2O + HCHO \longrightarrow CH_2{=}C(CH_3)COOH + CH_3CH_2COOH \qquad (3)$$

$$CH_3CH_2COOH + HCHO \longrightarrow CH_2{=}C(CH_3)COOH + H_2O \qquad (4)$$

$$(CH_3CH_2CO)_2O + 2HCHO \longrightarrow 2CH_2{=}C(CH_3)COOH + H_2O \qquad (5)$$

步骤3：酯化

$$CH_2{=}C(CH_3)COOH + CH_3OH \longrightarrow CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3 + H_2O \qquad (6)$$

图 8.15　RTI-Eastman-Bechtel 工艺反应过程

该工艺缩合催化剂寿命较短，缩合反应中甲基丙烯酸的选择性比 Lucite 路线中的选择性略低，工业化条件还不成熟。然而，整体而言，RTI-Eastman-Bechtel 工艺路线所需投资比 BASF 路线和 $\alpha$-MMA 路线都低。缩合步骤催化剂的改进是提高该工艺竞争力的关键[155]。

采用乙烯为原料生产 MMA，成本低，随着乙烯的产量越来越高，乙烯法比异丁烯氧化法更具有发展前景。

# 第 9 章　$C_3$ 资源转化中的羰基化学

含三个碳原子低碳烃的羰基化学主要以丙烯合成丁醛为代表。丙烯是仅次于乙烯的一种重要有机石油化工基本原料，可以通过石油裂解而获得。目前，国内大部分的丙烯仍来自传统的石脑油裂解工艺，不过，在国内石化产品市场的“刚性”需求、长期供应缺口等因素的刺激下，近年来，煤经甲醇制烯烃及 PDH（丙烷脱氢）工艺开始迅速崛起。2000 年以来，我国丙烯的使用量已超过乙烯，且一直保持增长趋势。

通过丙烯的聚合、氧化、氨氧化、卤化、烷基化、水合、羰基化、齐聚等反应，可以得到一系列重要的丙烯衍生物，包括聚丙烯、丙烯腈、环氧丙烷、丙烯酸、异丙苯、苯酚、丙酮、醇（丁醇、辛醇）等。丙烯的其他用途还包括烷基化油、催化叠合和二聚，高辛烷值汽油调合剂等。以丙烯为原料向下游延伸加工发展是提高相关石化企业经济效益的有效途径之一。

## 9.1　丁 醛 合 成

如前所述，氢甲酰化反应可以在双键两端的 C 原子上分别加上一个氢和一个甲酰基（—HCHO），是用烯烃生产高碳醛和醇的经典方法，在工业上有着重要应用。如果所用烯烃原料是丙烯，则氢甲酰化可以得到丁醛，它是生产丁醇、辛醇等重要有机化工原料的中间体，也是生产各种精细化工产品的重要原料。丁醛有正丁醛和异丁醛两种异构体[156]，正丁醛主要用于生产丁醇和 2-乙基已醇，还用于生产三羟甲基丙烷[157]、聚乙烯醇缩丁醛[158]、丁酸、2-乙基已酸等精细化工产品，广泛应用于塑料、橡胶、涂料、农药和医药等领域。异丁醛主要用于生产异丁醇、新戊二醇、缩合和酯化产品 2, 2, 4-三甲基戊二醇及其单、双异丁酯，以及亚异丁基二脲、异丁酸、异丁腈等，广泛应用于塑料、涂料、饲料、农药等领域，其用途越来越广。

丁醛的工业生产技术主要有乙醛缩合法和丙烯羰基合成法（氢甲酰化）[159]。乙醛缩合法的生产成本比羰基合成法高，20 世纪 70 年代许多国家相继淘汰了乙醛缩合法。目前，羰基合成已经发展成为在有机合成中占有重要地位的工业技术，95%以上的正丁醛和所有的异丁醛都是采用丙烯羰基合成法生产的。乙醛缩合法只生产丁醛，其生产能力不及丁醛生产能力的 5%。丙烯羰基合成丁醛的各种工艺路线的技术特点见表 9.1。

**表 9.1　羰基合成法各种工艺路线比较**[160]

| 工艺路线 | 采用公司 | 催化剂 | 适用的烯烃 | 主要生成物 | 收率 | 产物正异构比（$n/l$） | 温度/℃ | 催化剂使用形式 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 钴法 | Ruhrchemie<br>BASF | Co | 范围广 | 醛 | 中 | 3～4 | 140～180 | 单程回收 |
| 改性钴法 | Shell | Co-有机膦 | ≤$C_{11}$ | 醇 | 中 | 7～8 | 170～210 | 活性型循环 |
| 铑法 | 三菱化成 | Rh | 范围广 | 醛 | 很高 | 1 | 140～170 | 单程回收 |
|  | UCC | Rh-三苯基膦 | ≤$C_{11}$ | 醛 | 高 | 8～10 | 100～120 | 活性型保留在反应器中 |
|  | 三菱化成 | Rh-三苯基膦 | 范围中等 | 醛 | 高 | 2～10 | 120～130 | 活性型循环 |
|  | BASF | Rh-三苯基膦 | $C_2$～$C_8$ | 醛 | 高 | 4～6 | 100～110 | 单程回收 |
| 改性铑法 | Ruhr/Rhone-Poulenc | Rh-三（间磺苯基）膦 | $C_2$～$C_8$ | 醛 | 高 | 18～19 | 110～130 | 水溶性 |
|  | Johnson Matthey | Rh-3-磺苯基二苯基膦-三（羧基苯基）膦 | $C_7$～$C_{11}$ | 醛 | 高 | 4～12 | 70～120 | 水溶性 |

在表 9.1 所列羰基合成法各种工艺路线中，改性钴法使用的钴-膦催化剂在反应条件下加氢活性较高，氢甲酰化反应和加氢反应在同一反应器中完成，因此，只能生产丁醇，不能生产丁醛。铑法目前只有日本一家公司用来生产混合高碳醇，因此，目前生产丁醛主要是采用钴法和改性铑法。

## 9.2　丙烯羰基化合成丁辛醇

丙烯羰基化合成丁辛醇是随着石油化工的发展和羰基合成工业技术的发展而迅速发展起来的。丁辛醇是重要的基本有机原料。丁醇是生产丁醛、丁酸、丁胺、丙烯酸丁酯和乙酸丁酯等有机化合物的原料，可用作树脂、油漆、黏结剂的溶剂及选矿用消泡剂，也可用作油脂、药物（如抗生素、激素和维生素）和香料的萃取剂及醇酸树脂涂料的添加剂。用丁醇生产的邻苯二甲酸二丁酯和脂肪族二元酸酯类增塑剂，广泛用于各种塑料和橡胶制品的生产。

辛醇主要用于生产邻苯二甲酸二辛酯，作为增塑剂广泛用于聚氯乙烯、合成橡胶、纤维素酯的加工等。辛醇可用作柴油和润滑油的添加剂，还可用作照相、造纸、涂料油漆和纺织等行业的溶剂、陶瓷工业釉浆分散剂、矿石浮选剂、消泡剂、清净剂等。

丙烯羰基合成法生产丁辛醇的首套工业化装置于 1944 年建成投产。该工艺过程是丙烯与合成气经氢甲酰化反应生产正丁醛和异丁醛，丁醛催化加氢得到正丁醇和异丁醇，丁醛经缩合脱水生成 2-乙基己烯醛，然后催化加氢得到辛醇。

羰基合成丁辛醇主要包括以下三个反应过程：

（1）在金属羰基配合物催化剂作用下，丙烯氢甲酰化合成丁醛：

$$CH_3CH{=}CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CHO + Q$$

$$CH_3CH{=}CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CHO + Q$$

（2）丁醛在碱存在下缩合为辛烯醛：

$$2CH_3CH_2CH_2CHO \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH = \underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{C}}{-}CHO + H_2O$$

（3）辛烯醛加氢合成辛醇：

$$CH_3CH_2CH_2CH{=}\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{C}}{-}CHO + H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{C}H}CH_2OH$$

在丙烯羰基合成醛，再由醛制备相应醇的过程中，由于催化剂对羰基化反应指标，如产率、反应速率、能耗和选择性具有极其重要的影响，因此，多年来国内外丙烯羰基化合成反应研究的焦点集中于合成工艺及催化剂的开发和改良。迄今为止，开发并工业化应用了四代催化剂，即羰基钴催化剂、膦修饰的羰基钴催化剂、羰基铑-膦催化剂和亚磷酸盐为配体改性铑催化剂。相应的合成工艺根据所采用的催化剂不同分为高压钴法、中压法（改进钴法、改良铑法）、低压法（低压铑法、改进铑法）等[161]。

低压铑法于 1976 年实现工业化，具有温度低，压力低，速度快，正异构比高，副反应少，铑催化剂用量少、寿命长、可回收再利用以及设备少、投资省、丁/辛醇可切换生产等优点，已经取代高压法成为丁辛醇合成技术的主流。羰基化合成丁辛醇装置生产工艺主要工段为：气-液相羰基合成反应，羰基反应液的蒸馏分离，正丁醛缩合反应，正/异丁醛、辛醛加氢反应，辛醇蒸馏精制，正/异丁醇蒸馏精制。

丙烯羰基合成法的主流技术专利商如下[162]：

（1）高压法：鲁尔（Ruhr）技术、巴斯夫（BASF）技术、三菱化成（MCC）技术、壳牌（Shell）技术。

（2）中压法：壳牌（Shell）技术、鲁尔化学（Ruhrchemie）技术、三菱化成（MCC）铑法技术。

（3）低压法：雷普法（Reppe）技术、伊士曼（Eastman）技术、戴维（UCC/Davy/JM）技术、三菱化成（MCC）技术。

BASF 公司是世界最大的正丁醇生产商，2006 年产能 64 万 t/a，占世界产能的 19%。中国石油化工集团有限公司（以下简称中国石化）是世界上最大的辛醇生产商，生产能力 41.5 万 t/a（含合资企业），奥克西亚（Oxea group）位居第二，生产能力为 30 万 t/a。

1982 年中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司（以下简称中国石油吉林石化公司）从 BASF 公司引进 50kt/a 高压钴法装置，1986～1987 年中国石油大庆石化公司、中国石化齐鲁石油化工公司分别引进 Davy 公司 50kt/a 低压铑气相循环法装置，1997 年北京化工四厂从三菱化学公司引进 50kt/a 低压铑液相循环法装置。近年来，这些引进装置通过技术改造，已使我国丙烯羰基化合成醇生产能力有大幅度的提高。中国石化齐鲁石油化工公司、中国石油吉林石化公司通过技术改造都已采用了先进的低压液相循环羰基化合成技术。中国石化北京化工研究院、中国石油吉林石化公司研究院和北京化工大学等单位对羰基合成丁辛醇技术进行了研究，使铑-膦催化剂和三苯基膦已实现国产化。

20 世纪 90 年代，Davy 公司和陶氏化学公司联合开发出了铑-双亚磷酸酯为催化剂的丙烯羰基化工艺，随后三菱化学公司也开发了类似的催化剂，该工艺是目前世界上最先进的工艺。

### 9.2.1 催化剂体系发展

烯烃羰基化反应在没有催化剂存在的条件下难以进行，因此催化剂的研究一直都是羰基化合成研究的重要领域[163]。

1. 钴系催化剂

丙烯羰基化合成丁醛最早使用的是钴系催化剂，包括羰基钴催化剂和羰基钴-膦配合物催化剂。羰基钴催化剂于 20 世纪 40 年代研发成功，由于对催化剂的稳定性、反应速率和生成醛的正异构比等要求，反应必须在高压下进行。羰基钴-膦配合物催化剂于 50 年代研发成功，用有机膦取代羰基钴中的一部分羰基增加了催化剂的稳定性，反应压力降低，并能改进其选择性，抑制副反应，提高直链产物的生成量。但是，钴系催化剂存在催化活性有限、副产物较多、烯烃利用率低，且操作压力高、循环回收过程复杂等问题，目前大部分已被不断开发的铑系催化剂取代。

2. 铑系催化剂

铑系催化剂包括油溶性铑-膦配合物催化剂和水溶性铑-膦配合物催化剂。油溶性催化剂由催化剂母体三苯基膦羰基乙酰丙酮铑（ROPAC）与配体三苯基膦在氢气、一氧化碳作用下形成，主要成分是 $HRh(CO)_2(PPh_3)_2$，是 20 世纪 70 年代由 UCC、Davy 公司和 JM 公司联合开发的。该催化体系与传统的钴法相比，操作压力低、活性高、正异构比高、操作简单、安全性好。目前大多数装置采用这一催化体系。

在钴系催化剂和油溶性铑-膦配合物催化剂中进行的反应，具有浓度分布均匀、反应活性和选择性较高、传热效果好等一系列优点，但这两类催化剂存在与反应产物分离困难、回收难度大的问题。

水溶性铑-膦配合物催化剂由德国 Ruhrchemie 公司和法国罗纳-普朗克（Rhone-Poulenc）公司联合开发。他们以$[Rh(C_8H_{12})Cl]_2$为催化剂母体，以水溶性三苯基膦三磺酸钠（tpps）为配体，合成 $HRh(CO)(tpps)_3$。该催化剂的优点在于：①以简单的相分离替代较复杂的气提和蒸馏，实现了催化剂与产品的简单有效分离，水相循环使用，有机相至精馏系统；②铑催化剂几乎不损失；③减少了处于水相中的催化剂与有机相中的 $Fe(CO)_3$、$Ni(CO)_4$、COS 等毒物的接触机会，催化剂使用寿命得以延长。

3. 其他催化剂

由于铑资源的稀少和价格高昂，选用其他金属作为羰基化合成催化剂显得尤为重要。国外已经开展了很多非铑催化剂研究开发工作，但未见重大进展和工业化报道，如铂系催化剂。

日本工业技术研究所[164]开发出一种以环烷基连接的双膦配位的铂系催化剂，具有高活性、高正异构比的优点。该催化剂结构式如图 9.1 所示。

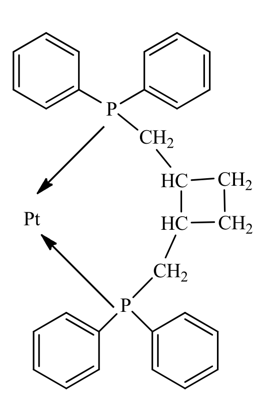


图 9.1　环烷基连接双膦配位的铂系催化剂

该催化剂在 5～100atm，70～100℃下活性很高，在 3h 内，100%的烯烃可转化为醛。但目前，该催化剂在副产高沸物及催化剂稳定性方面还不如铑系催化剂。另外，Shell 公司采用铂的离子型配合物催化剂可使烯烃生成直链醛，这一点是铑系催化剂没有的。

最近 Hoechst 公司开发了一种水溶性

钴族化合物催化剂，可使烯烃在聚乙二醇作极性相的两相溶剂体系中有效地进行氢甲酰化。高碳烯烃对聚乙二醇的亲和力比水好，因此可提高反应速率。

除了开发非铑系催化剂外，为减少消耗，研究催化剂的分离、回收技术也是十分重要的。目前，国外在催化剂非均相化方面也进行了许多研究，其中对高分子作配体的研究比较活跃。同时，国外还在开发非贵金属化合物作羰基化合成催化剂，如美国 UCC 开发的非均相钼系催化剂，用来生产丁醇。由此可见，目前羰基化合成催化剂的研究仍然十分活跃，虽然有些催化剂还没用于工业生产，但它对现有技术的改进和提高具有重要的指导性。我国应密切注意催化剂的研究开发动向，并进行相应的开发工作，以提高我国羰基化合成催化剂的竞争能力。

### 9.2.2　丙烯羰基化合成丁辛醇技术发展

1. 高压法

1）高压钴法

钴法制取丁辛醇主要分为以下几步：羰基合成、钴醛分离、正丁醛缩合、辛烯醛加氢、辛醇精制和丁醇回收。世界各家公司基本都是采用这种技术路线。

由于各公司采用的催化剂的形态和回收的方式不同以及工艺上的特点，钴法可分为鲁尔法、BASF 法、三菱化成法、库尔曼法、联碳和埃克森法等方法。各方法的特点如表 9.2 所示。

**表 9.2　钴法各路线特点[165]**

| 工艺方法 | 催化剂 | 回收方法 | 工艺特点 |
|---|---|---|---|
| 鲁尔 | 碳酸钴 | 热分解法回收金属钴 | 反应温度比较高，反应器相应缩小，补加高沸物处理装置 |
| BSAF | 乙酸钴 | 空气氧化法回收甲酸钴 | 脱钴设备少，工艺流程短 |
| 三菱化成 | 马来酸钴 | 稀酸分解法 | 较低的反应温度，较高的催化剂浓度，达到较高的选择性和正异构比 |
| 库尔曼 | 氧化钴 | 碱处理法 | 回收羰基钴可直接使用，但对钴收率有影响 |

各路线虽然使用的钴化合物不同，但在反应条件下都生成羰基氢钴[$HCo(CO)_4$]进行均相反应。由于对催化剂的稳定性、反应速率、生成醛的正异构比等要求，反应必须在高压下进行，因此该法又称为高压钴法。

1944～1965 年是高压羰基化合成法发展阶段，首套工业化装置于 1944 年在

德国 Ruhrchemie 公司建成。采用的氢甲酰化催化剂是以硅藻土为载体的费托合成钴催化剂，催化剂悬浮在原料烯烃中呈油糊状。氢甲酰化反应器和醛加氢反应器均采用两台串联，第一台氢甲酰化反应器的反应温度为 150℃，压力为 22.3～24.3MPa，第二台氢甲酰化反应器的反应温度为 170℃，第一台反应器中的转化率为 70%，经第二台后大约有 95%的烯烃转化率。该工艺中，氢甲酰化和醛加氢采用同一催化剂。第一台加氢反应器在 180℃，20.3～22.3MPa 下操作，将粗氢甲酰化反应产物中含有的羰基钴加氢分解成金属钴，而且悬浮在油糊中，此金属钴即作为加氢催化剂进行醛的加氢。第二台加氢反应器的温度为 200℃，以使醛加氢进行得更加完全（图 9.2）。

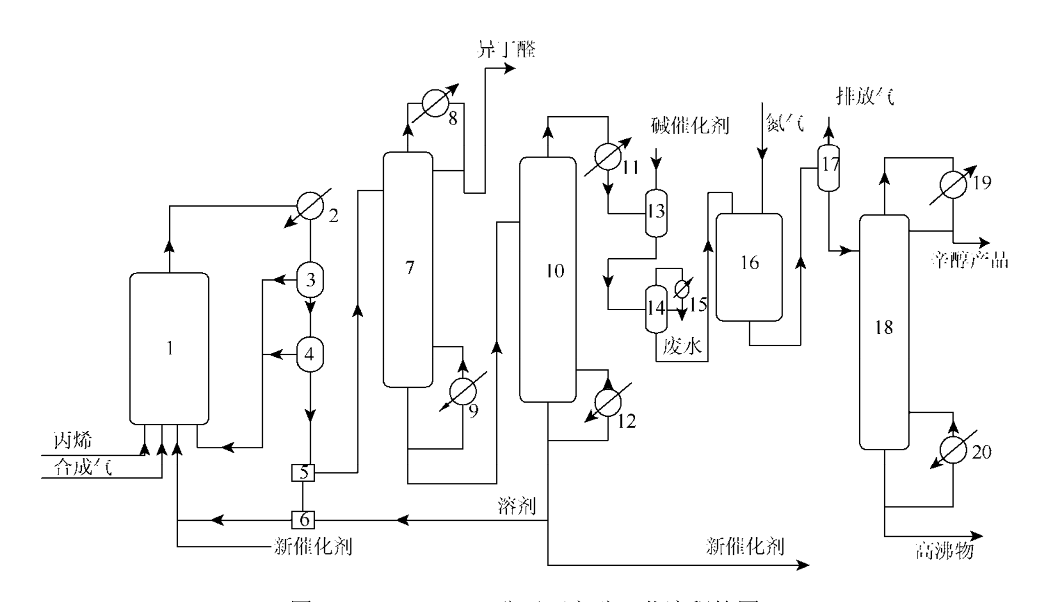



图 9.2　Ruhrchemie 公司丁辛醇工艺流程简图

1. 氢甲酰化反应器；2. 冷却器；3. 高压分离器；4. 低压分离器；5. 脱钴系统；6. 催化剂再生装置；7. 异丁醛塔；8，11. 冷凝器；9，12. 再沸器；10. 正丁醛塔；13. 醇醛缩合反应器；14. 脱水塔；15. 冷凝器；16. 加氢反应器；17. 加氢产物受槽；18. 辛醇精馏塔；19. 冷凝器；20. 再沸器

该工艺的主要缺点是反应器的结构相当复杂，反应系统的磨损问题很严重，而且催化剂在循环使用过程中产生的细粉很难过滤掉。该工艺已被淘汰。目前工业上广泛采用的 Ruhrchemie 公司的工艺是几经改进的工艺。

高压钴法羰基化合成丁辛醇工艺除了 Ruhrchemie 公司工艺外，其余的技术如 BASF、法国的库尔曼及三菱化成公司等均是由 Ruhrchemie 工艺衍生出来的，除氢甲酰化反应过程中采用不同的钴盐及催化剂回收方式不同外（表 9.2），工艺流程极为相似。

虽然高压钴技术比较成熟，但由于反应压力高、反应产物的正异构比低，鲁尔工艺装置维修工作量大，而 BASF 工艺设备腐蚀较严重，需采用含钼不锈钢和不锈钢材料，增加了建设费用等问题，因此自 20 世纪 70 年代中后期低压法工业化后，不再采用高压羰基化合成技术新建丁辛醇装置。但目前高压法在羰基化合成醇中仍然占有一定的位置，以生产高碳醇为主。

2）三菱化成高压铑法

三菱化成公司以 $Rh_4(CO)_{12}$ 或 $Rh_2O_3$ 为催化剂前体，在氢甲酰化条件下形成以 $HRh(CO)_4$ 为活性组分的氢甲酰化催化剂，开发了高压铑羰基化合成醇的工艺路线。该反应的条件为温度 130℃以下，压力 24.7～29.6MPa。

$HRh(CO)_4$ 催化剂的活性为 $HCo(CO)_4$ 活性的 100～1000 倍，故不仅氢甲酰化反应可以在较低温度下进行，而且可以使采用 $HCo(CO)_4$ 不能发生氢甲酰化反应的烯烃（如苯乙烯、肉桂酸酯、丙烯酸酯等）发生氢甲酰化反应。在催化剂浓度小于 l0mg/kg 烯烃条件下，烯烃转化率为 99%。从此方面讲，高压铑法比传统钴法优越，不过该工艺未用于生产丁辛醇。

由于 $HRh(CO)_4$ 的异构化活性较 $HCo(CO)_4$ 高，故采用此法生产醛的正异构比较低，约为 1∶1。此外，铑比钴昂贵得多，就高压铑法而言，由于铑催化剂不能百分之百地回收，而其工艺本身生产出来的低价值的异构醛的比例高达 50%，故其经济效益并没有因为转化率和选择性的提高而提高。所以，高压铑法自问世以来，仅三菱化成公司利用该技术建设了一套 2.3 万 t/a 的增塑剂和洗涤剂醇装置。

### 2. 中压法（改良钴法、改良铑法）

1965～1976 年为羰基化合成中压法阶段，这期间有 6～7 套装置采用该技术建成投产。

1）Shell 公司改良钴法中压羰基化合成工艺

Shell 公司开发的改性钴法是以烷基膦改性的羰基钴为催化剂，即 $Co_2(CO)_6(Bu_3P)$ 或 $HCo(CO)_3PBu_3$，从而使催化剂稳定，使反应压力降至 7.85～9.81MPa，形成了中压羰基化合成正丁醇工艺。这类催化剂的热稳定性较未改性的钴催化剂高，但催化剂的活性却显著降低，必须提高反应温度，由传统高压法的 110～180℃提高到 160～200℃。在同样的浓度下，采用该催化剂在 180℃时得到的反应速率仅为氢羰基钴催化剂在 145℃时反应速率的 1/6～1/5。但从另一个方面考虑，三正丁基膦 $PBu_3$ 配体的引入导致催化剂的空间位阻增大，使催化剂只易同 $\alpha$-烯烃末端的碳原子作用，因而有利于提高正异构体的比例，而且在较高的反应温度下，$HCo(CO)_3PBu_3$ 催化剂的加氢活性明显提高，这就导致 Shell 公司的改性钴催化剂工艺中氢甲酰化反应和醛加氢反应在同一个反应器中进行，产品包括 $C_4$ 醇和 $C_8$

醇。同时，由于 Shell 公司催化剂的热稳定性较好，允许生成的醇在一定压力下采用闪蒸的方法与催化剂和重组分分离，得到的催化剂和重组分返回反应器重复使用。Shell 公司改性钴法流程如图 9.3 所示。

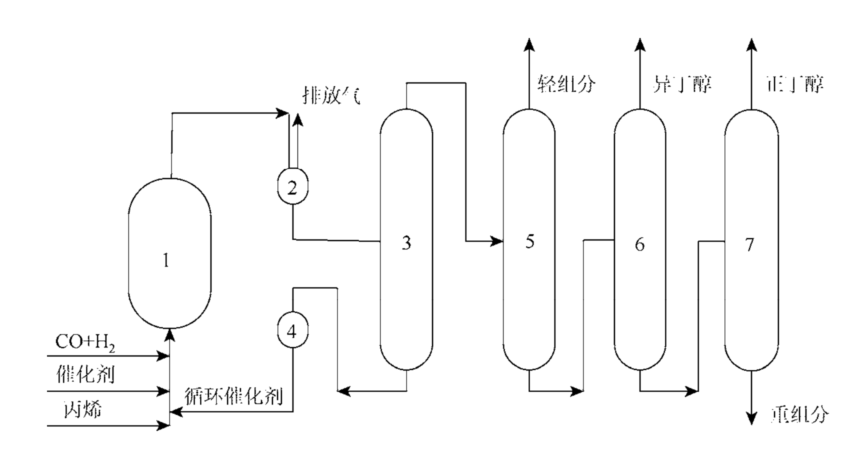



图 9.3　Shell 公司改性钴法流程简图

1. 反应器；2. 气体分离器；3. 催化剂分离塔；4. 催化剂处理器；5. 轻组分脱除塔；6. 异丁醇塔；7. 正丁醇塔

与高压钴法相比，改性钴法具有如下的显著优点：

（1）反应压力大大降低，设备设计、制造较容易。

（2）氢甲酰化反应和醛加氢反应在同一反应器中进行，省去了传统工艺中的醛加氢和醛精制流程，整个流程大大缩短。

（3）催化剂采用活性型循环，省去了传统工艺中的脱钴、活化再生等部分。

（4）产物的正异构比较高。

该工艺的主要缺点如下：

（1）由于催化剂活性低，物料停留时间长，故反应器的体积较大，一般是数个反应器串联操作。

（2）在反应条件下，由于催化剂的加氢活性大，故在醛加氢成醇的同时，10%～15%的丙烯加氢成丙烷，而在传统钴法中，只有 2%～3%的丙烯加氢成丙烷，原料消耗较大。

（3）由于改性的催化剂要用过量的三正丁基膦（$PBu_3/Co = 2$），因此催化剂的成本较高。

（4）该工艺只能生产正丁醇，不能生产正丁醛，因而不能生产 2-乙基己醇。该工艺主要在 Shell 公司内部采用，未见有大的发展。

2）鲁尔铑催化剂中压羰基合成方法

该工艺采用水溶性铑催化剂，羰基化合成反应温度为 110～130℃，压力约为

7MPa，反应选择性高，正异构比较高。该工艺的优点是采用水溶性铑催化剂，催化剂与粗醛只需简单的相分离就可回收循环使用，铑在水相中损失量很小；反应产生的高沸物、副产物随醛带出，不存在于催化剂溶液中；催化反应选择性高，正异构比高；失活催化剂在装置区内回收，不需送外地回收金属铑；反应热低压蒸汽得以利用，动力消耗量低。不足之处在于其羰基化合成反应压力比其他低压铑法羰基化合成反应压力高。该工艺主要在 Hoechst 公司内部采用。

3. 低压法

改性铑法是采用在铑催化剂中引入三苯基膦或其他有机膦为配体的催化体系，因为催化剂在反应条件下比较稳定，反应能够在较低的压力下进行，所以又称其为低压羰基化合成法[166]。低压法主要有 UCC/Davy/JM 技术、BASF 技术、Ruhr/Rhone-Poulenc、三菱化成和 Eastman 等几种技术[167]，液相循环低压改性铑法是当今世界最先进、最广泛采用的技术。

1）UCC/Davy/JM 低压改性铑法羰基化合成工艺

UCC 和 Davy、Johnson Mattey 三家公司联合开发了低压改性铑法羰基化合成工艺，简称 UCC/Davy 法或 U.D.J.法，工业化装置于 1976 年投入生产，目前世界约 60%的丁辛醇装置采用该技术。

该工艺依据羰基化合成催化剂循环方式的不同，可分为气相循环工艺和液相循环工艺。

（ i ）气相循环工艺

UCC/Davy/JM 低压改性铑法羰基化合成丁辛醇技术是目前应用最广泛的工业方法。该工艺以含大量过剩的三苯基膦（TPP）的三苯基膦乙酰丙酮羰基铑（ROPAC）为催化剂体系（油溶性）。该催化剂在氢甲酰化反应条件下，与一氧化碳和氢气作用，生成催化剂活性组分 $HRh(CO)\text{-}(TPP)_3$。

该反应系统的特点是有一个气体循环回路，即反应产物丁醛等以气体方式自反应器上部出来，经雾沫分离器、冷凝器后，未反应的气体大部分经循环压缩机返回氢甲酰化反应器，少部分气体排放用作燃料，以避免副产物丙烷等惰性气体在循环系统中积累。

该反应在液相中进行，反应温度为 100～110℃，系统压力为 1.76MPa，反应体系内，铑浓度为 250～400ppm，TPP 浓度为 5wt%～15wt%。大部分反应热由反应器中的冷却盘管带走，少部分由反应器夹套带走。

从汽提塔塔釜出来的液体物流进入异丁醛塔，从塔顶采出异丁醛、塔釜采出正丁醛，经精馏塔精制合格后进行加氢生成正丁醇，粗正丁醇经提纯分离即得产品正丁醇。工艺流程如图 9.4 所示。

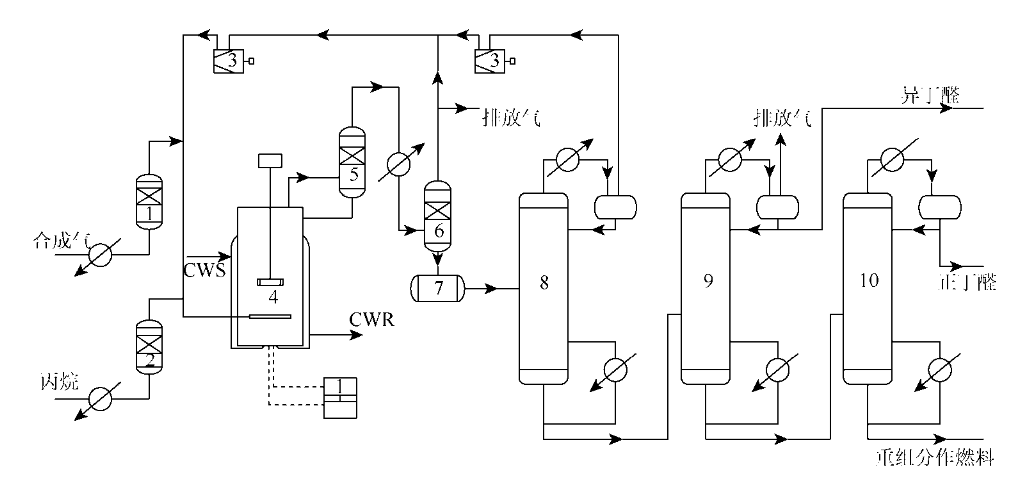



图 9.4　U.D.J. 法正丁醛工艺流程（气相循环）

1、2. 净化塔；3. 压缩机；4. 反应器；5. 分离器；6. 气液分离器；7. 缓冲槽；8. 汽提塔；9. 异丁醛塔；10. 正丁醛塔。CWS 代表冷却水供水；CWR 代表冷却水回水

该工艺具有以下特点：

（1）使用过量 TPP 稳定的催化剂体系和高沸物溶剂（丁醛三聚物），在确保一定单程转化率的前提下，用过量的未反应的气体将反应生成物带出，而催化剂仍留在氢甲酰化反应器中（与固定床反应器相似），只有极少量的铑催化剂经雾沫分离器后被出料气体夹带而损失掉。

（2）由于反应压力大幅度降低，故合成气从发生炉出来后不需要经压缩机即可进入氢甲酰化反应器，节省了合成气压缩机，从而使设备费用、维修费用和操作费用大大节省。

（3）由于采用了改性铑催化剂，且反应温度较低，所以该工艺的正异构比很高，为（10～13）∶1，同时，新催化剂抑制了丙烯加氢成丙烷、丁醛加氢成丁醇及其他高沸物的生成，故副产物少，原料利用率高。

（4）氢甲酰化过程中使用的溶剂为过程副产物的丁醛三聚物，而且催化剂在此溶剂中的溶解性很好，因此装置正常操作时不需要外购其他溶剂。

（5）由于使用的铑催化剂在反应中的浓度很低，原料中的硫化物、氯化物、氧以及羰基铁、羰基镍等微量毒物都会导致催化剂中毒，因此合成气和丙烯原料的净化要求较高。另外，该方法只能用于丙醛、丁醛的生产，其他高碳烯烃的氢甲酰化产物因沸点较高，很难保证气相出料。

（ⅱ）液相循环工艺

U.D.J. 联合开发的液相循环法（即第二代低压铑法）于 1984 年投入工业化应用，特别适用于气相循环旧装置的改造。所谓的液相循环工艺就是将氢甲酰化反应器的反应产物的出料方式由气相循环改为液相循环，反应器由两台并联操作改

为两台串联操作，不仅增大了反应器的容积利用率，而且加快了反应速率，可使同样大小的反应器的生产能力提高 50%～80%。

在气相循环工艺中的氢甲酰化反应器的作用有两个：一是发生氢甲酰化反应生成醛，二是将醛从催化剂中分离出来，也就是生成物丁醛依靠部分反应热将其蒸发，再用足够多的未反应气体将其带出，故反应的单程转化率较低。由于两个作用的工艺条件是不一样的，在提高单程转化率和保证生成物气相出料之间有一定的矛盾，使生产能力的提高受到限制。

在改为液相循环后，反应器只进行生成醛的反应，而醛的分离在反应器外进行，即反应混合物以液相方式离开反应器，经闪蒸和蒸发后，产物丁醛与催化剂分离，催化剂则循环回反应器，这种系统不仅使反应器容易控制，提高反应速率 16%～17%，而且可以使反应器的液位由原来的 50%提高到 90%，丙烯的转化率可提高约 5%，工艺流程如图 9.5 所示。

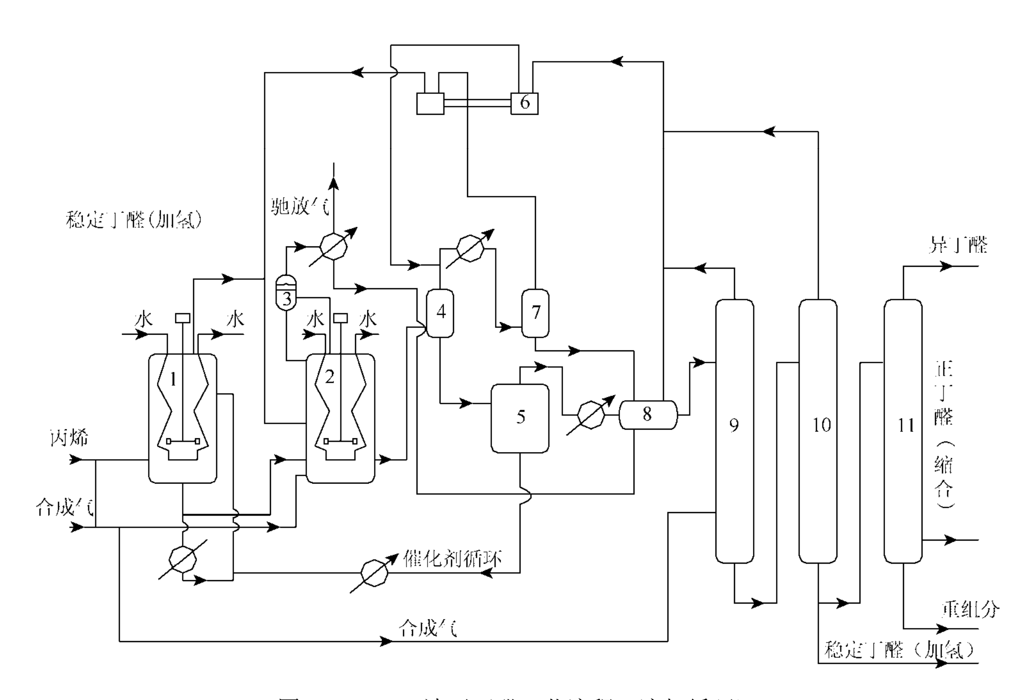



图 9.5　U.D.J.法正丁醛工艺流程（液相循环）

1、2. 反应器；3. 除沫器；4. 闪蒸器；5. 蒸发器；6. 压缩机；7. 分离器；8. 缓冲槽；9. 汽提塔；10. 稳定塔；11. 异构物塔

液相循环工艺具有以下特点：

（1）所采用的催化剂体系与气相循环工艺完全相同（均为油溶性铑催化剂），反应条件也基本相近。

（2）原料丙烯、合成气的规格要求及醛的稳定、异构物分离系统与气相循环工艺相同。

（3）反应器的容积利用率大幅度增加，例如对于 7 万 t/a 丁辛醇装置来讲，氢甲酰化反应器可利用的容积由原来的 75$m^3$ 增加到 112.5$m^3$，相应的催化剂用量增加，因而生产能力可大幅度提高。

（4）由于氢甲酰化反应过程与产物分离过程分开进行，可按反应要求将工艺条件控制在最佳状态，既可提高反应速率，又可提高转化率。

低压羰基合成液相循环工艺技术诞生之后，各大公司对液相循环改性铑法技术加以改进，发展形成各有特色的具有竞争力的专有技术，出现了几种工艺路线，除了 U.D.J. 工艺，还有三菱化成工艺和 BASF 工艺。这些工艺的催化剂活性都高，催化剂循环方式均为蒸发分离、液相循环，反应器也不需要特殊材质。

目前世界上采用油溶性改性铑法液体循环工艺的厂家有 UCC（美国）、Oxochem（法国）、南亚塑胶工业股份有限公司（中国）、ZAK（波兰）和 Aristech（美国）等。

20 世纪 90 年代，丙烯羰基化合成技术又取得新进展，UCC 与 Davy 公司[现在的夸纳过程技术（Kvaemer Process Technology，KPT）公司]又开发了第四代低压液相羰基化合成工艺——“UCC/Davy MK-IV”工艺。该工艺与原液相循环法的主要区别在于使用铑/异-双亚磷酸盐催化体系，其活性比第二代工艺所使用的铑/三苯基膦催化体系活性高，铑浓度大幅度降低，在相近的反应温度下该工艺的反应压力更低。由于原料转化率极高，故可使烯烃氢甲酰化反应实现一次性转化，不需要循环。其工艺特点体现在以下几个方面：①投资少；②工艺简单，反应温度较低，单程操作；③操作费用低；④丙烯和合成气几乎全部转化，损失少，醛重组分产率低；⑤铑用量少；⑥正异构比（摩尔比）可高达 30∶1。

使用该技术的装置于 1995 年在美国 Taft 建成投产，是目前世界上最新一代丁辛醇生产工艺。其同等规模的丁辛醇装置的投资费用和总固定成本明显低于传统双反应釜油溶铑膦工艺，具有良好的发展前景。该装置还适用于较高碳数的烯烃，既可以采用丙烯为原料生产丁辛醇，也可以采用正丁烯为原料生产 2-丙基庚醇。但新催化剂的制备比较复杂，亚磷酸盐配体也不太稳定，其降解生成的烷基羟基磷酸会凝胶化，堵塞管道和设备。因此，目前国外丙烯氢甲酰化反应仍然广泛采用油溶性铑膦工艺。Davy 公司在 21 世纪初申请的关于液相羰基化合成工艺专利[168]仍以三苯基膦作为配体的改性铑催化剂为主。

2）三菱化成公司低压改性铑法羰基化合成工艺

三菱化成公司开发的油溶性铑催化剂体系也采用三苯基膦为配合物的配体，不同的是催化剂的溶剂为甲苯，而 U.D.J. 工艺中采用的是丁醛三聚物。

三菱化成公司的改性铑法技术于1978年4月实现工业运转，其规模为5万t/a。氢甲酰化的反应温度为90～110℃，压力小于2.0MPa，产物正异构比较高，物料对设备腐蚀低。该工艺采用单台反应器，冷却方式为反应器内设置冷却盘管。虽然催化剂和生成醛同样以液相方式从反应器出料，但循环方式与U.D.J. 工艺的液相循环并不十分相同。

该工艺虽然省去了闪蒸和蒸发过程，但设置了醛塔专门分离催化剂，而且其催化剂的回收处理系统较为复杂，并需要连续向反应器补加新鲜催化剂，流程长、设备多，总投资较大，工艺流程如图9.6所示。

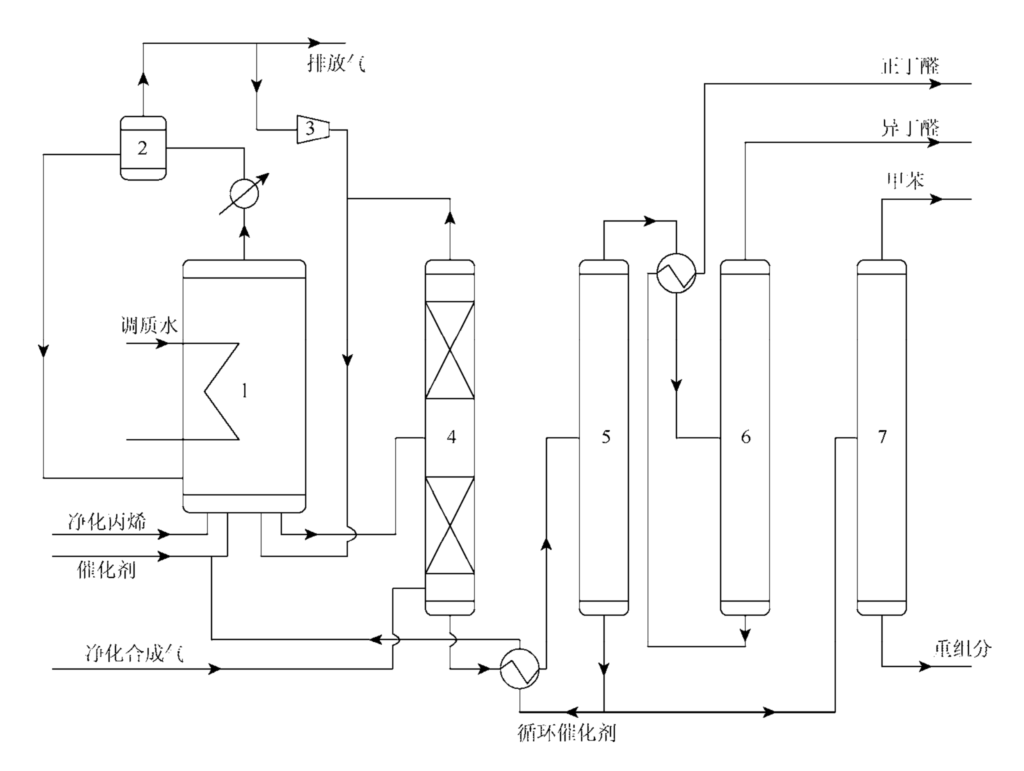



图9.6　三菱化成公司的改性铑法正丁醛工艺流程

1. 反应器；2. 气液分离器；3. 压缩机；4. 丙烯汽提塔；5. 醛塔；6. 异构物塔；7. 甲苯塔

3）Ruhrchemie-R-P 改性铑法

铑催化剂价格昂贵，为减少其消耗，20世纪80年代 Ruhrchemie 公司和 Rhone-Poulenc 公司联合开发了一种两相工艺，并于1984年投入工业生产。该工艺采用$[Rh(C_8H_{12})Cl]_2$为催化剂母体，以三苯基膦三磺酸钠（tpps）为配体对铑催化剂进行改性，得到的$HRh(CO)(tpps)_3$催化剂体系因含有亲水基，故称为水溶性催化剂。与改性的铑工艺相比，由于催化剂不同从而使产物醛的分离工艺又有较大的不同。

该工艺具有催化剂与产物容易分离，产物正异构比高的特点，而且用水作溶剂既便宜、安全，又有利于环境保护。但是这种工艺也有不足之处，主要是由于烯烃原料在水介质中比在有机相中溶解度低，所以催化速率有所降低。同时由于反应体系是多相的，所以催化剂活性相当低。水溶性催化剂工艺的操作压力和温度较高，且铑含量较高。工艺装置内设有催化剂制备和废铑催化剂回收工序，故铑催化剂不需送出界区外，可在本装置内回收使用。

4）BASF 低压羰基化合成工艺

该工艺于 1982 年实现工业化，羰基化合成采用铑的配合物为催化剂，以三苯基膦为配体，用丁醛和高沸物配制成催化剂溶液。催化剂采用液相循环工艺，每年抽出 10%～15%催化剂送工厂再生，同时补充新鲜催化剂。

BASF 低压羰基化合成工艺的原料和公用工程消耗低，正异构比较高且有变化弹性，丙烯转化率高（99%以上），反应压力低，采用一台鼓泡塔型反应器及液相加氢工艺，流程简单，操作方便，物料对设备腐蚀小，投资低，是羰基化合成最先进的技术之一。

5）美国 Eastman 公司羰基化合成工艺

该技术过去未商业转让，目前仅在美国和新加坡各有 1 套装置运行。该技术的主要特点是产品方案灵活，其独有的乙烯-丙烯共进料工艺技术可同时生产丁醛和丙醛及相关的醇类产品，以适应市场需求。

### 4. 国内丁辛醇技术研究状况

国内丁辛醇技术研究的重点主要在催化剂的研究开发方面。中科院兰州化物所在 1974 年就进行了钴-膦催化剂低压羰基化合成的研究，其缺点是催化剂本身加氢能力强，生成的醛马上加氢为醇，因此由丙烯出发得不到所希望的辛醇[169]。中国石化北京化工研究院研制成功丙烯低压羰基化合成铑-膦络合催化剂、合成气净化催化剂和丙烯净化催化剂，并在中国石油大庆石化公司、中国石油齐鲁石油化工公司的丁辛醇生产装置上使用多年，达到国外同类催化剂水平。北京化工大学开发的“负载型水相催化剂”，解决了铑的流失问题。2003 年中国石化南京化学工业有限公司也开发了 NCH6-1 丁醛加氢催化剂和 NCH6-2 辛烯醛加氢催化剂，完成了 1000h 工业侧线实验，结果表明该催化剂的醛转化率、醇选择性及产品硫酸色度等性能指标均达到或超过进口催化剂水平，产品质量能满足工业使用的要求。

目前，国内现生产规模较大的 4 套丁辛醇装置采用的都是从国外引进的均相催化技术，催化剂是以三苯基膦为配体的改性铑催化剂（ROPAC）。

# 第 10 章　$C_4$资源转化中的羰基化学

油气开采、石油炼制以及蒸汽裂解等过程中副产大量碳四（$C_4$）烃，包括单烯烃（1-丁烯、2-丁烯、异丁烯）、烷烃（正丁烷、异丁烷）、二烯烃（丁二烯）等组分。我国 $C_4$烃资源丰富，2013 年全国原油加工量为 4.78 亿 t，炼油厂副产 $C_4$烃约 1570 万 t；乙烯产量 1623 万 t，按裂解 $C_4$烃与乙烯产量之比为 1∶4 计算，副产 $C_4$烃约 405 万 t，再加上已投产的 4 套新型煤化工甲醇制烯烃（MTO）装置副产 $C_4$烃约 20 万 t，2013 年我国可利用的 $C_4$烃总量超过 2000 万 t。

目前我国裂解 $C_4$烃综合利用率较高，乙烯装置附近通常配套建有丁二烯抽提装置，再通过醚化、精密精馏等过程分离出纯度较高的 1-丁烯、2-丁烯、异丁烯等产品，进一步生产下游化工产品。而炼油厂 $C_4$烃利用率较低，通常只利用其中的异丁烯醚化生产甲基叔丁基醚（MTBE），作为高辛烷值汽油调和组分，其余则主要以液化石油气（LPG）形式用作城市民用燃气。随着我国多套千万吨级炼油和百万吨级乙烯裂解装置陆续建成投产，加上城镇天然气和家用电器的发展以及液化天然气（LNG）的大量进口，LPG 燃气需求量逐渐减少，未来 $C_4$烃将出现供大于求局面。探索 $C_4$烃增值利用途径，根据 $C_4$烃来源和市场情况将产品链向下游领域延伸，大力开发低消耗、精细化、专用化和高附加值产品，不仅可以大幅提升企业经济效益，而且将在缓解石油资源短缺方面发挥重要作用。

## 10.1　$C_4$烃资源组成与利用途径

炼油厂 $C_4$烃主要来自催化裂化和加氢裂化装置，其中丁烷和丁烯含量各约占 50%，几乎不含丁二烯，丁烷正异构比为 1∶2，丁烯正异构比为 2∶1。乙烯裂解装置副产 $C_4$烃以烯烃（丁二烯、异丁烯、正丁烯）为主，约占总 $C_4$烃量的 90%以上。$C_4$烃收率与裂解原料及裂解苛刻度密切相关。以石脑油为裂解原料，在中度裂解苛刻度下，$C_4$烃产量约为乙烯产量的 43%，丁二烯含量为 40%～50%，烷烃含量很低。$C_4$烃各组分工业用途广泛，主要包括燃料利用和化工利用两大方向。燃料利用是将 $C_4$烃进行芳构化、烷基化、异构化等，生成物用作汽油调和组分；化工利用则是用 $C_4$烃生产化工产品。$C_4$烃衍生物产品链如图 10.1 所示。$C_4$烃转化与利用技术的开发是实现 $C_4$资源高效利用的关键。

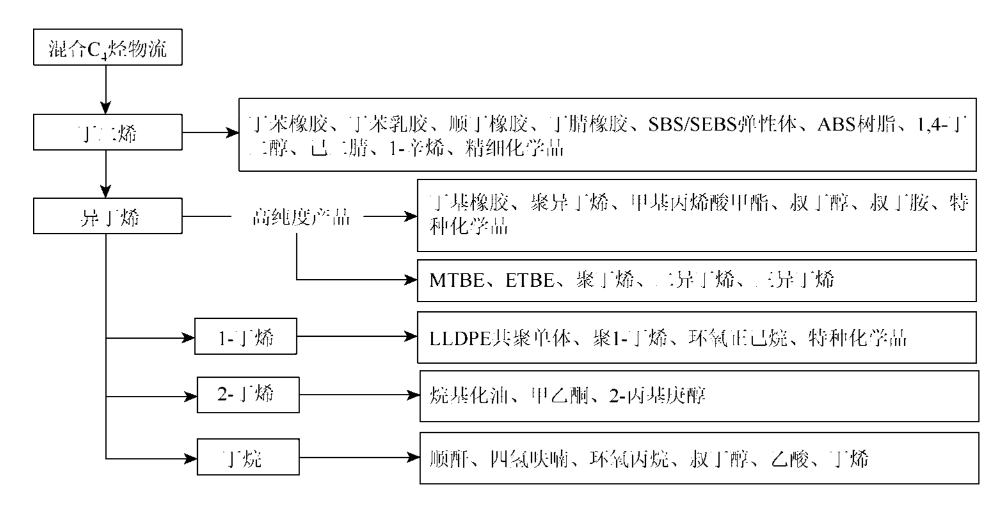



图 10.1　$C_4$烃衍生物产品链[170]

## 10.2　$C_4$烯烃利用的羰基化学

*α*-烯烃的氢甲酰化反应在工业生产中占有重要的地位（表 10.1），除前一节所述的丙烯外，丁烯、己烯都可通过氢甲酰化反应实现向下游高附加值精细化学品的转化，其产品所覆盖的最大市场主要分为三类[171]：

（1）加工短链醇（$C_3$～$C_4$）生产溶剂，例如，丁醇和乙酸反应生成乙酸丁酯。

（2）将中等链长的醇（$C_5$～$C_{12}$）转化成增塑剂。

（3）将直链醇（$C_{13}$～$C_{17}$）转化成表面活性剂，例如，这些醇与环氧乙烷反应得到相应的乙氧基化物。

**表 10.1　典型氢甲酰化过程**

| 原料 | 氢甲酰化的直接产物 | 后继产物 | 主要用途 |
| --- | --- | --- | --- |
| 乙烯 | 丙醛 | 丙酸、丙胺 | 农药和除草剂 |
| 丙烯 | 异丁醛及正丁醛 | 丁醇和辛醇 | 溶剂和增塑剂等 |
| $n$ 为 6～8 的混合烯烃 | $n$ 为 7～9 的混合醛 | 混合醇 | 溶剂等化工原料 |
| 1-庚烯 | 辛醛 | 辛醇 | 增塑剂 |
| $n$≤10 的叠合烯烃 | $n$ 为 11 的醛 | 醇 | 增塑剂 |
| $n$≥10 的叠合烯烃 | 长链醛 | 醇 | 洗涤剂 |
| 二聚异丁烯 | 异壬醛 | 异壬醇及异壬酸 | 制备润滑脂的引发剂 |

丁烯氢甲酰化反应制戊醛是 $C_4$资源综合利用的有效途径之一。该过程属于原子经济反应，原料中的原子全部转入生成物中，不会产生废弃物和对环境有害的

物质，其反应产物正戊醛可进一步合成正戊醇、正戊酸、正戊胺等化学品。该工艺改善了传统制备戊醛、戊醇、戊酸的生产工艺中副反应多、污染比较严重、产品收率和选择性比较低的缺点。

目前，作为丁烯氢甲酰化反应的底物受到工业化学家特别青睐的是一种被称为“Raffinate-Ⅱ”的原料。在石油化工中，从乙烯蒸气裂解得到的 $C_4$ 混合物中分出丁二烯后得到的组分称为“Raffinate-Ⅰ”，将“Raffinate-Ⅰ”中的异丁烯转化为 MTBE 后，剩下的以丁烯为主要成分的混合物即为“Raffinate-Ⅱ”，其中 1-丁烯含量为 50%～60%，其余为 2-丁烯和丁烷。以“Raffinate-Ⅱ”为原料进行氢甲酰化反应生成的戊醛，经羟醛缩合和加氢后，即可得到 2-丙基庚醇（2-PH）。2-PH 在增塑剂制备中作为 2-乙基己醇（2-EH）的替代品，已引起 UCC 和 Hoechst 等公司的高度重视。除了上述“Raffinate-Ⅱ”外，以 1-丁烯二聚和三聚的主要产物异辛烯和异十二烯等为原料，经羰基化合成可以生产增塑剂醇——异壬醇和异十三醇等，也是目前研究的重点。

### 10.2.1　丁烯氢甲酰化制戊醛

戊醛一般专指正戊醛，是重要的有机合成中间体，可加氢生成正戊醇，氧化生成正戊酸，在氨的存在下加氢得正戊胺，缩合加氢生成 2-丙基庚醇或癸醇等国内外需求旺盛的化学品。戊醇用于生产磷酸二硫二戊酯，是润滑油添加剂二戊基硫化磷酸盐的原料；用于生产乙酸戊酯，是涂料的优良溶剂及硝酸纤维素、醋酸纤维素混合溶剂的组成部分；用于合成原黄酸戊酯，是提取金属的浮选剂。戊酸主要用于生产合成润滑脂，可衍生形成三十多种专用化学品。戊胺是印刷浆料消泡剂以及纺织工业用除静电剂，在医药、农药方面也有应用。2-丙基庚醇是生产增塑剂邻苯二甲酸二异癸酯（DPHP）的原料，DPHP 增塑剂在安全性、环保性等方面均优于传统增塑剂邻苯二甲酸二辛酯（DOP）。

全球戊醛生产主要集中在德国和美国，其他国家生产的比较少，主要生产商有陶氏化学（原 UCC）、BASF 等公司，他们各自开发了不同的工艺。2016 年全球戊醛生产能力为 60.8 万 t/a，产量和消费量分别为 38.3 万 t 和 37.29 万 t，预计到 2020 年，全球戊醛消费量将达到 53.02 万 t。2016 年我国戊醛生产能力为 9.3 万 t/a，产量和消费量分别为 0.6 万 t 和 0.7 万 t，预计到 2020 年，我国戊醛年消费量将达到 13.5 万 t。

长期以来，全球范围内对丁烯氢甲酰化制戊醛的反应过程有许多研究。早期丁烯氢甲酰化反应制备正戊醛的工业生产采用钴催化剂。20 世纪 70 年代，改性铑催化剂催化丙烯氢甲酰化反应生成醛和醇实现工业化。1983 年，UCC 位于得克萨斯的羰基化合成工厂通过钴催化剂催化将混合丁烯转化成正戊醛和异戊醛。后

来，该公司又开发了更经济的以 1-丁烯为原料、铑为催化剂的低压路线。陶氏化学公司在 Texas 建有一套 45kt/a 的羰基化合成醇装置，以 1-丁烯为原料生产戊醛，并将戊醛转化成戊酸和戊醇。单纯以 1-丁烯为原料生产 2-PH，原料成本较高，不具备竞争力。目前国外工艺均采用价格低廉的醚后 $C_4$ 作为原料，其主要成分有 1-丁烯、2-丁烯和丁烷。

LP Oxo$^{SM}$ 技术是目前世界领先的烯烃制羰基醇工艺。该项技术源自 UCC（今已成为陶氏化学公司的子公司）与 Power-Gas 有限公司（现名 Davy 过程技术公司）于 1971 年开始的技术合作，旨在革新丙烯羰基化技术。此项技术也可用丁烯原料生产 2-丙基庚醇，或通过费托合成的 $C_{11}$～$C_{14}$ 烯烃制造 $C_{12}$～$C_{15}$ 洗涤剂醇。该技术的催化剂采用的是新型 NORMAX$^{TM}$ 型催化剂（典型的 LP Oxo$^{SM}$ SELECTOR$^{SM}$ 10 为以钴、铱或铑与三苯基膦配体相结合的可溶性金属催化剂）。丁烯氢甲酰化技术（LP Oxo$^{SM}$ SELECTOR$^{SM}$ 30）中采用混合 $C_4$ 烃为原料（推荐为 MTBE 装置产物的抽余物Ⅱ），铑-双亚磷酸酯为催化体系。由于该体系使用了一类大体积的双亚磷酸酯作为配体，一方面提高了烯烃的反应速率和产物选择性，另一方面对 2-丁烯有较高的活性和选择性。在 1971～2011 年的 40 年间，Davy 公司与陶氏化学公司已在世界四大洲的 15 个国家和地区许可了 38 套装置，共 50 个项目。该技术可实现同一生产装置上联产丙烯和丁烯氢甲酰化，为国内主要引进技术[172-174]。

被称为“Raffinate-Ⅱ”的直链丁烯的混合物，由于原料的经济性以及氢甲酰化产物戊醛的工业价值倍受欢迎。混合丁烯中的 1-丁烯反应活性高，可在催化剂作用下直接与合成气反应生成正戊醛；而 2-丁烯需要经过氢迁移异构化为 1-丁烯后再经羰基化合成反应生成正戊醛。由于铑-三苯基膦催化剂体系对于 2-丁烯显示出很低的羰基化反应活性，结果是内烯烃基本不发生反应，或者只有经过较长的反应时间才能达到经济上可接受的程度。另外该催化剂体系还在羰基化合成反应的条件下将末端双键的 1-丁烯显著地异构化为内部双键的 2-丁烯。这使得将铑-三苯基膦催化剂体系用于混合丁烯的羰基化合成反应中时，烯烃转化率较差。

正是由于混合丁烯中这两种烯烃的反应活性有较大的差别以及铑-三苯基膦催化剂的局限性，混合丁烯的羰基化合成与常见的丙烯羰基化合成在工艺和铑催化剂的选择方面有着较大的不同。当前，丁烯氢甲酰化制备戊醛的生产技术主要有四种：采用不同催化剂的两步反应工艺；改变条件的双釜串联工艺；以铑-双亚磷酸酯为催化剂的工艺及 1-丁烯和 2-丁烯的综合利用工艺。

### 1. 采用不同催化剂的两步反应工艺

针对 1-丁烯和 2-丁烯的反应性能不同，Hoechst 公司提出了采用两种不同的

催化剂体系进行丁烯羰基化合成的双釜串联工艺[175]。首先混合丁烯中的1-丁烯主要在第一反应区完成反应，之后分离出的2-丁烯和少量未反应的1-丁烯在第二反应区反应。由于两个反应区采用的是完全不同的催化剂体系，因此，两个反应区的催化剂各自独立地进行分离和循环。

Hoechst 工艺中第一步反应采用水溶性膦为配体的铑配合物催化剂，其反应条件与采用水溶性催化剂的 Ruhrechemie 工艺的第一步反应基本相同。第一步在水/有机两相催化体系中进行，有机相由原料丁烯和产物戊醛组成，水相中溶有水溶性铑配合物和水溶性膦配体，若加入阳离子表面活性剂，反应速率大大增加。在反应温度为 100～130℃，压力为 1～10MPa 的条件下，1-丁烯的转化率高达 95%，正异构比大于 9。未反应的丁烯（主要是 2-丁烯，包括起始原料中的 2-丁烯和第一步反应中 1-丁烯双键异构生成的 2-丁烯）在均相体系中进行第二步氢甲酰化反应，以油溶性羰基铑或铑的乙酸盐为催化剂（铑-TPP 对 2-丁烯的羰基化合成活性很低），甲苯或 THF 等作溶剂，反应温度为 130～150℃，反应压力为 20～30MPa。由反应条件可见，实际上第二步反应已经不属于低压羰基化合成范畴。两步反应丁烯的总转化率达 99%，产物为正戊醛和异戊醛的混合物。

BASF 公司在其公开的关于混合丁烯羰基化合成工艺的专利中，其两步羰基化合成反应也采用不同催化剂[176, 177]。与 Hoechst 工艺不同之处在于，BASF 工艺的两步反应均为油溶性催化体系，只是两步反应所用的催化剂配体不同。BASF 工艺的两步反应为双釜独立循环，流程示意如图 10.2 所示。

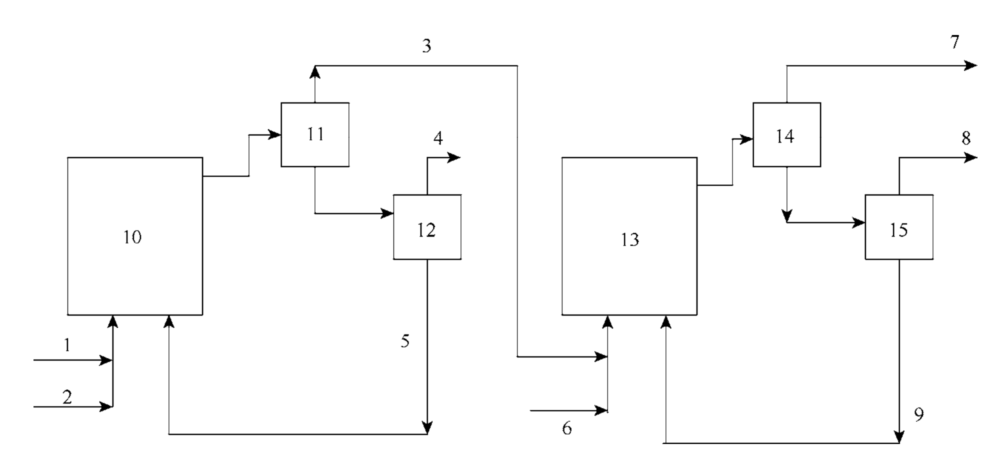



图 10.2 BASF 工艺双釜独立循环流程示意图

1. 烯烃；2、6. 合成气；3. 第一段出料；4、7. 尾气；5. 第一反应釜循环催化剂；8. 粗戊醛；9. 第二反应釜循环催化剂；10. 第一反应釜；11、14. 分离塔； 12、15. 催化剂回收装置；13. 第二反应釜

BASF 工艺的两步反应均使用油溶性催化剂，以醚后 $C_4$ 为原料（主要物质的质量组成为：丁烷 14.1%、1-丁烯 35.1%、顺式 2-丁烯 16.8%、反式 2-丁烯 31.7%、异丁烯 2.3%），第一步反应的催化剂为铑-TPP，反应温度 90℃，压力 1MPa，1-丁烯的转化率为 85%，正戊醛的选择性为 78%；第二步反应的催化剂为铑-亚膦酰胺，反应温度 90℃，压力 1MPa，合成气中 CO 与 $H_2$ 的体积比为 1∶2, 2-丁烯的转化率为 65%，正戊醛的选择性为 93.9%。经过两步反应后正戊醛的总选择性为 82.5%。双釜独立循环工艺反应产物排出后各自进行独立循环返回反应器。这种两段独立法有效地利用了混合丁烯中的 2-丁烯，但是使用两种不同的催化剂会造成操作和管理上的不便，它们需要各自独立进行分离和循环，会造成工艺流程复杂且设备及生产成本增加。

Hoechst 工艺的丁烯总转化率和产物戊醛的正异构比均比较高，该工艺虽然是两步独立循环的工艺，但工艺本身并不复杂。Hoechst 工艺的缺点是反应需要的压力较高，尤其是第二步，对设备要求较高。BASF 工艺反应条件温和，但工艺流程较 Hoechst 工艺复杂。由于在第二步反应中采用了较高的 $H_2$ 分压，2-丁烯有一部分转化为丁烷，因此转化为戊醛的丁烯转化率低，戊醛的正异构比也不高。

### 2. 改变条件的双釜串联工艺

BASF 公司在最近公开的专利中提出了与简单的双釜串联工艺不同的方法，将混合烯烃中 70%～95%的端烯烃在第一反应器中转化为相应的正构醛[178]。它考虑到 2-丁烯生成正戊醛时 $H_2$ 分压的影响，在第二步反应区采用比第一反应区高得多的 $H_2$ 分压，因此在流程上设置了一个纯 $H_2$ 来源并与第二反应区相连接。该工艺所使用的原料为醚后 $C_4$（主要组分的质量组成为：丁烷 19%、1-丁烯 29%、2-丁烯 52%），催化剂为铑-亚膦酰胺配合物，铑浓度为 $100\times10^{-6}$，配体与铑的物质的量比为 10∶1。第一反应釜的温度为 70℃，合成气 CO 与 $H_2$ 的体积比为 1∶1，总压力为 2.2MPa；第二反应釜的温度为 90℃，压力为 2.0MPa，同时额外引入一股 $H_2$ 使得第二反应釜中 CO 与 $H_2$ 的体积比为 1∶25，最终戊醛的收率为 49%，正戊醛的选择性为 96.1%。BASF 公司采用相同的铑-亚膦酰胺为催化剂的双釜串联工艺流程如图 10.3 所示。

与采用不同催化剂两步法工艺相比，该工艺使用一种催化剂，简化了流程，反应条件温和，戊醛的正异构比很高。但第二反应器中过高的 $H_2$ 分压使得部分丁烯被转化为烷烃，降低了丁烯转化成戊醛的选择性。

### 3. 以铑-双亚磷酸酯为催化剂的工艺

相对于一般的芳基膦配体而言，双亚磷酸酯配体以其独特的电子效应和立体效

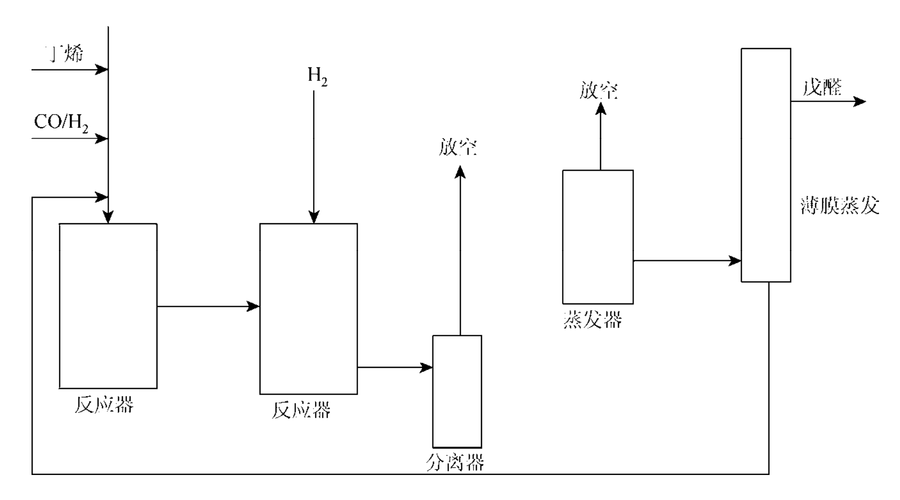



图 10.3　BASF 公司双釜串联工艺流程

应，在改进铑催化烯烃羰基化反应的活性和选择性方面表现出了优异的特性[179]。20 世纪 80 年代原 UCC 研究人员就发现，对于丁烯羰基化合成反应，铑-双亚磷酸酯催化剂对于内烯烃的羰基化反应的催化活性远高于铑-TPP 催化剂，用于催化 2-丁烯的氢甲酰化产物也具有很高的正异构比，并且原料中即使含有一定量的惰性组分（质量分数小于 30%的丁烷），也不会影响催化剂的活性[180]。目前拥有铑-双亚磷酸酯羰基化合成技术的 UCC 已被陶氏化学公司收购，陶氏化学公司采用相同的铑-双亚磷酸酯为催化剂的双釜串联工艺流程如图 10.4 所示。

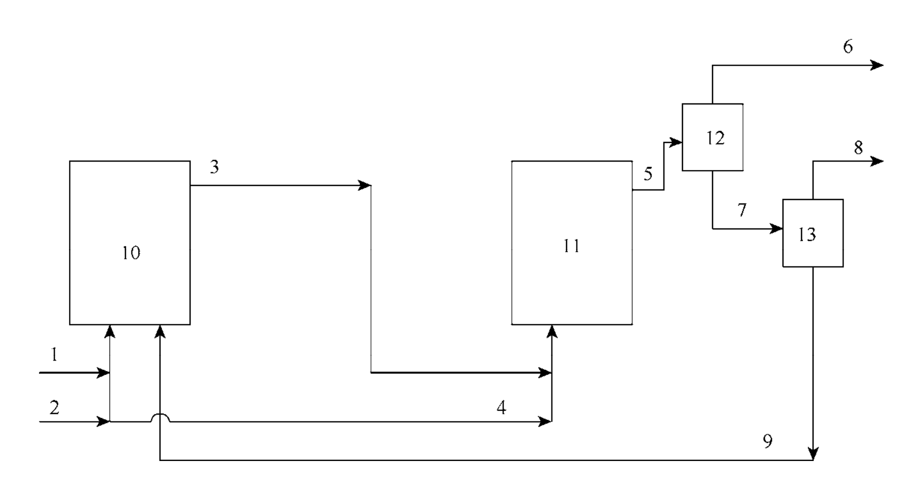



图 10.4　陶氏化学公司铑-双亚磷酸酯为催化剂的双釜串联工艺流程

1. 原料；2、4. 合成气；6. 尾气；8. 粗戊醛；9. 循环催化剂；10. 第一反应釜；11. 第二反应釜；12. 分离塔；13. 催化剂回收装置

以铑-双亚磷酸酯为催化剂的工艺可与传统的丙烯羰基化合成的双釜串联工艺通用，第一反应器内主要转化 1-丁烯，第二反应器内主要转化 2-丁烯。由于 1-丁烯和 2-丁烯的反应活性存在差别，因此两段反应器仍需采取不同的工艺条件，使丁烯转化率达到最优。第一反应器温度为 70℃，第二反应器温度为 90℃，其他工艺条件两个反应器基本相同，即压力约为 0.7MPa，CO 与 $H_2$ 的体积比为 1∶2，铑的质量分数为 $100\times10^{-6}$～$200\times10^{-6}$，膦铑比为 6～8。产物戊醛的正异构比大于 15，由于异构戊醛的含量较低，因此戊醛混合物无须进行异构体的分离可直接进行缩合、加氢反应，最终产物 $C_{10}$ 醇的纯度大于 99.5%，其中 2-PH 的质量分数大于 87%。由该工艺生产的 2-PH 可进一步制备邻苯二甲酸酯型增塑剂。与传统的 DOP、异壬醇、异癸醇增塑剂相比，采用该工艺生产邻苯二甲酸酯型增塑剂不但投资低，而且产品性能优异。

中国石化北京化工研究院也着力于开发基于铑-双亚磷酸酯催化的混合丁烯羰基化合成工艺[181]，在其最近公开的专利中提出了以铑-双亚磷酸酯为催化剂的双釜串联工艺。与 BASF 公司采用不同催化剂的双釜串联工艺类似，该工艺在每段反应器后均有一个分离器，但区别在于这里的分离器是将未反应的原料物流与含有催化剂的产物物流分离，两段反应器分离出的含有催化剂的产物物流合并后进入分离器分离催化剂与产物，分离出的催化剂再按照一定的比例返回两个羰基合成反应器，其工艺流程如图 10.5 所示。

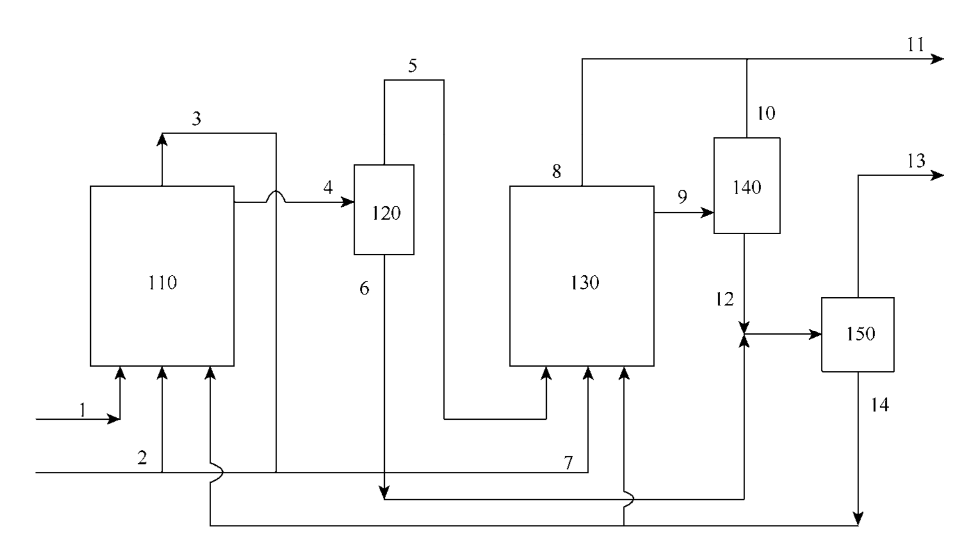



图 10.5　中国石化北京化工研究院铑-双亚磷酸酯工艺流程示意图

1. 烯烃；2. 合成气；11. 尾气；13. 粗戊醛；14. 循环催化剂；110. 第一反应釜；130. 第二反应釜；120、140. 气液分离器；150. 催化剂回收装置

原料烯烃 1 与合成气 2 在第一反应釜 110 中发生反应后，含催化剂的液相产品进入气液分离器 120 进行分离，分离后未反应的气相流进入第二反应器 130。气液分离器 120 中未反应的气相流在第二反应器中继续进行反应，第二反应釜中采出的液相流 9 经过气液分离器 140 后气相放空，液相进入催化剂回收装置 150，从气液分离器 120 中出来的液相流 6 也进入催化剂回收装置 150。经过处理的催化剂溶液按照一定的比例分别返回第一、第二反应器，催化剂回收装置顶部得到粗戊醛 13 进入下一步分离单元。

该工艺中第一反应器温度为 85℃，压力为 2.1MPa，催化剂中铑的质量分数为 $200\times10^{-6}$，膦与铑的物质的量比为 5∶1，第二反应器温度为 95℃，压力为 1.92MPa，其他工艺条件两个反应器基本相同，原料烯烃的总转化率为 91.48%。该工艺与之前的双釜串联工艺相比，省去了一套催化剂的分离和循环装置，且使用同一种催化剂，简化了流程，并降低生产费用。另外，改进的工艺中间出料方式延长了在第一反应器未被转化的原料在第二反应器的停留时间，使得丁烯的转化率得以提高，同时减少了第一反应釜中已生成的产品醛在高温区的停留时间，能够减少醛缩合的副产物。由于催化剂分别返回两个反应釜，可方便调节两个反应釜中催化剂的浓度，以适应混合丁烯中不同组分转化对催化剂浓度的要求。中间产品出料的方式还可以减少催化剂在高温区的停留时间，有利于保持催化剂的活性。

#### 4. 1-丁烯和 2-丁烯的综合利用工艺

铑-TPP 催化剂及水溶性催化剂对内烯烃的羰基化合成活性很低，如果以醚后 $C_4$ 为原料，反应产物中将含有大量未反应的 2-丁烯。为解决 2-丁烯的利用问题，BASF 公司提出了一种将 1-丁烯与 2-丁烯分别利用的工艺。该工艺主要包括两个步骤：第一步为 1-丁烯进行羰基化合成生成戊醛，大约反应了 90%的 1-丁烯；第二步为未反应的 2-丁烯与乙烯进行歧化反应生成丙烯。该工艺将羰基化合成反应与烯烃歧化反应结合起来，在 1-丁烯转化为戊醛的同时使 2-丁烯转化为丙烯，实现了 1-丁烯与 2-丁烯的综合利用。

#### 5. 国内 $C_4$ 氢甲酰化研究状况

国内神华集团有限责任公司（以下简称神华集团）和陕西延长石油（集团）有限责任公司（以下简称延长石油集团）均引进了 Davy 工艺来满足其丁烯氢甲酰化生产，但在具体技术上有所不同。

神华集团包头项目是世界上第一套大型的利用煤做原料，通过 DMTO 技术将甲醇转化为烯烃的项目。在该项目中 $C_4$ 装置是在预留加工位置，准确获得 $C_4$ 组分后增加。煤化工得到的 $C_4$ 馏分特点如下：1-丁烯、2-丁烯组分高达 80%～90%，

异丁烯含量仅有 6.5%～8.3%，丁二烯的含量为 0.7%～1.9%。该工艺中混合 $C_4$ 先通过 MTBE/1-丁烯装置分离了异丁烯和部分作为 PE 共聚单体的 1-丁烯，剩余混合 $C_4$ 进行选择性氢化，将丁二烯转变为 1-丁烯，得到的物流进入到 2-PH 生产装置。因此该技术使用的是混合丁烯物流[182]。

延长石油集团延安煤油气资源综合利用是以煤、气、油为原料，建设甲醇、MTO 及烯烃下游产品等配套设施。在该项目中 MTO 规模相比神华集团小（以煤计 92 万 t *vs.* 420 万 t），推测其 $C_4$ 物流来源比较多样。为满足 PE 生产，$C_4$ 物流配套了 MTBE/1-丁烯装置，将混合 $C_4$ 中所有 1-丁烯抽提完毕，仅使用 2-丁烯作为 2-PH 的生产原料。在延长石油集团项目中更具特色的是 2-PH 生产装置和丁辛醇生产装置是一体的。这与陶氏化学公司宣传的，使用 LP Oxo$^{SM}$ SELECTOR$^{SM}$ 30 技术可以在同一生产装置上同时满足丙烯氢甲酰化和丁烯氢甲酰化相符合。由于该装置目前世界上仅此一套，未见其详细的资料。

国内四川大学、中科院兰州化物所、中国科学院大连化学物理研究所等单位对 $C_4$ 物流氢甲酰化进行了较为深入的研究。四川大学开发的水溶性膦-铑催化体系 $HRh(CO)(tpps)_3$ 的合成研究较早，由于未能产业化，现在的研究重点转向与有机相可溶的双亚磷酸酯配体和双亚膦酰胺配体的合成及其性能研究[183]。中科院兰州化物所通过 Aspen Plus 软件模拟丁烯氢甲酰化制戊醛连续化反应-分离过程，确定模拟工艺流程，并建设了立升级串联釜式反应器和薄膜蒸发器组成的实验装置。通过冷模和热模、320h 实验及 1000h 连续运转实验，打通了丁烯氢甲酰化制戊醛的工艺流程。虽然该催化体系只对 1-丁烯具有良好的反应活性及产物选择性，但并不能满足 2-丁烯的氢甲酰化要求[184]。中国科学院上海有机化学研究所开发了一系列的新型双亚磷酸酯配体，对烯烃的高选择性氢甲酰化进行了知识产权的严密保护[185-188]。

国内戊醛的生产还没有形成规模化，还处于研究开发阶段，中科院兰州化物所曾与中国石化兰州石化公司合作开发建设过 100t/a 实验装置，现已经停产。目前国内需要的戊醛及癸醇主要依赖进口。

### 10.2.2　基于 $C_4$ 烯的羰基增塑剂醇技术

分子式中碳总数为 4～13 的脂肪族伯醇，全球近 50%产量用于生产增塑剂，所以国内外俗称其为增塑剂醇。这些增塑剂醇的主要品种有正丁醇、异丁醇、异己醇、戊醇、异庚醇、正辛醇、异辛醇、2-乙基己醇、异壬醇、正癸醇、异癸醇、2-丙基庚醇、异十二醇、异十三醇、$C_6$～$C_{12}$ 直链醇、$C_7$～$C_{11}$ 直链醇。它们大部分是带有 $C_1$～$C_3$ 支链的伯醇，少量品种为直链伯醇。增塑剂最大的消费领域是软质聚氯乙烯（PVC）产品，约占全球增塑剂总需求的 90%。而其

中邻苯二甲酸酯类增塑剂占 88%，其他脂肪酸酯类、环氧类、苯多酸酯类、聚合物类增塑剂仅占 12%。

在邻苯二甲酸酯类的增塑剂中，$C_8$～$C_{10}$ 醇酯是最主要的产品，相应的增塑剂醇主要是以丙烯或丁烯为原料经羰基化合成反应制得的，其中 2-EH、异壬醇（INA）、异癸醇（IDA）及 2-PH 的发展与邻苯二甲酸酯类增塑剂的发展关系密切。在石化产品普遍过剩、市场不景气的今天，高碳增塑剂醇以其附加值高、产品供不应求而备受业界关注。图 10.6 显示了采用低压羰基化工艺生产不同增塑剂醇产品的路线。

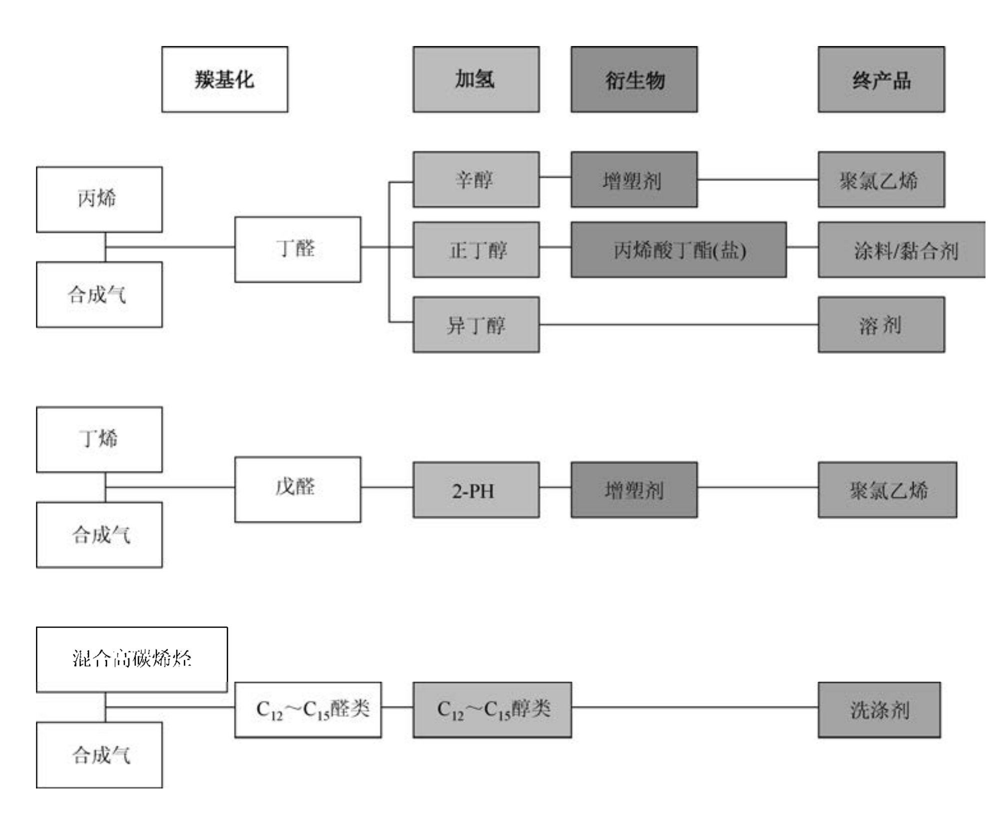



图 10.6　低压羰基化工艺生产不同增塑剂醇产品的路线示意图[174]

当前国内外用于增塑剂的增塑剂醇有巨大的差别，主要表现为：国外生产增塑剂主要用 $C_8$～$C_{13}$ 脂肪醇，很少用 $C_7$ 及以下碳数的醇；国内生产和使用的增塑剂醇品种很少，主要为 2-乙基己醇、正丁醇和异丁醇，且产能不足，国际依存度高[189]，国内 $C_9$ 及其以上增塑剂醇生产仍属于空白，少量消费依赖进口。

在邻苯二甲酸酯类增塑剂各品种中，DOP 或 DEHP（邻苯二甲酸二异辛酯）是综合性能优良的通用增塑剂，具有增塑性能好、价格相对低廉的优点，在 20 世纪

90 年代以前，消费量最大，占 70%左右。但是由于安全原因，从 90 年代后期起，发达国家 DOP 的产量和消费量急剧下降，尤其是在西欧，从 1999 年开始削减 DOP 的产量，取而代之的是二异壬酯（DINP）和二异癸酯（DIDP）[190, 191]。二者之中，DINP 性价比较高，发展更快。但在 2004～2008 年，DINP 的发展速度放缓，在此期间，BASF 公司在欧洲和美国推出了新品种——Palatinol®10-P，即邻苯二甲酸二（2-丙基）庚酯（DPHP），在欧美市场得到推广使用。DPHP 与 DIDP 是异构体。研究显示，DPHP 的光、热及颜色稳定性好于 DIDP，耐氧化性能甚至好于线型醇酯[192]。

作为合成邻苯二甲酸酯类增塑剂原料之一的 2-EH、INA、IDA 及 2-PH，分别对 DOP、DINP、DIDP 和 DPHP 的发展产生制约，而 DOP、DINP、DIDP 和 DPHP 的市场动向也将对 2-EH、INA、IDA 及 2-PH 的市场前景产生重大影响。

### 1. 2-PH 生产工艺及现状

2-PH 的合成有 3 种可能的工艺路线：1-丁烯路线、只利用 1-丁烯的醚后 $C_4$ 路线、1-丁烯和 2-丁烯均利用的醚后 $C_4$ 路线。前两种路线因成本问题均未实现工业化，第三种路线 DOW/Davy 和 BASF 公司均有专利技术，都是以铑为主催化剂，先将醚后 $C_4$ 氢甲酰化合成正戊醛，再经醇醛缩合加氢得到 2-PH[191]。2-PH 生产流程示意如图 10.7 所示。

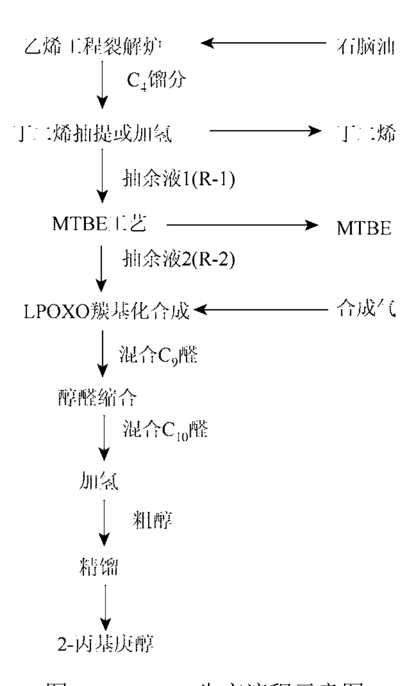



图 10.7　2-PH 生产流程示意图

BASF 工艺包括丁烯羰基化合成戊醛、戊醛缩合加氢制 2-PH 两个工序。以裂解 $C_4$ 馏分抽提丁二烯和异丁烯后的抽余液 2 与合成气为原料，采用双亚磷酸酯改性的铑系催化剂，1-丁烯和 2-丁烯均参与反应，反应温度为 100℃，压力为 1.36MPa。得到以正戊醛为主的混合戊醛后，用 NaOH 处理掉不饱和类物质，于 95℃下进行醇醛缩合反应，得到混合癸醇。之后在镍催化剂存在下进行两段加氢，通常一段为固定床气相加氢，二段为液相加氢，产物中 $C_{10}$ 醇类质量分数超过 99.5%，2-PH 含量超过 87%。

国外主要由 BASF、Evonik Oxeno（赢创艾森诺）、Perstorp（柏斯托）这三家公司提供 2-PH 产品。

BASF 公司采用自主技术在美国和德国分别建成 10.9 万 t/a 和 6.5 万 t/a 的 2-PH 生产装置[193]，并将南京的扬子石化-巴斯夫有限责任公司 8 万 t/a 2-PH 装置进行了扩能，2012 年正式投产，结束了我国不能生产 2-PH 的历史。2004 年，BASF 公司在德国路德维希港扩建了 DPHP 装置，生产能力约为 50kt/a。2007 年 2 月，BASF 公司投产其位于美国德州帕萨迪纳（Pasadena）的 12 万 t/a 2-PH 装置，该装置是从先前的 125kt/a 的 2-EH 装置转型而来，并于 2008 年一季度投产 DPHP 和 DIHP，从此开始向北美市场提供这种新型增塑剂产品。目前 BASF 公司正积极宣传这种新型增塑剂，并已将其纳入在亚洲推行的“塑料技术创新方案”中。目前 2-PH 的生产和消费主要在美国和西欧。

德国 Evonik Oxeno 工业公司于 2009 年 12 月投产了其增塑剂醇类 2-PH 装置，以满足对高分子量 PVC 增塑剂不断增长的需要。该装置位于德国玛尔（Marl）化工园区，产能为 6 万 t/a，是该公司的第一套 2-PH 装置，产品用作制造 PVC 的增塑剂。新装置有助于 Evonik Oxeno 工业公司拓展其高分子量增塑剂醇类的产品范围。这套 2-PH 装置的投产使 Evonik Oxeno 成为欧洲最大的 $C_9$/$C_{10}$ 醇类生产商。瑞典 Perstorp 公司位于 Stenungsund 的最先进的羰基化合成装置在 2015 年启动后不久开始生产戊醛、2-PH、通用型聚氯乙烯增塑剂 Emoltene100 和其他两种关键原料。

DOW/Davy 公司的工艺由联碳化学公司开发，采用的是 Normax$^{TM}$ 催化剂，由羰基化反应、羟醛缩合、加氢反应及醇精馏 4 个单元组成。1-丁烯和 2-丁烯总转化率超过 95%，产物中戊醛正异构比高，可以不经分离直接进行缩合和加氢反应，产品中 2-PH 含量大于 85%，满足生产增塑剂 DPHP 的一般要求。由于 DOW/Davy 技术可对外转让，为充分利用煤基 MTO 副产的高正丁烯含量（70%～80%）混合碳四，国内多套 MTO 项目正配套建设低压羰基化法 2-PH 生产装置。2014 年 10 月，神华包头煤化工有限公司 7 万 t/a 装置建成投产，这是继扬子石化-巴斯夫有限责任公司年产 8 万 t 2-PH 装置投产后国内第二套 2-PH 装置，也是国内首套煤基的高碳醇项目。另外，延长石油集团建成全球首套丁醇/2-PH 联产装置，可年产 8 万 t 2-PH[194]。

2. INA 生产工艺及现状

INA 的制备包括两个主要步骤（异癸醇与其相近），第一步是辛烯氢甲酰化反应生成异壬醛，第二步是异壬醛加氢还原反应制备异壬醇。用于异壬醇生产的辛烯，既可来自炼厂催化裂化装置（FCC），也可由烃类蒸汽裂解制乙烯的副产抽余 $C_4$ 二聚得到。目前只有埃克森美孚化工在美国路易斯安那 Baton Rouge 的异壬醇生产装置是直接采用炼厂叠合汽油抽提 $C_8$ 支链烯烃为原料，得到高度支化的 $C_9$ 醇（主要是二甲基-1-庚醇）。协和发酵化学株式会社以购买的辛烯为原料，而中国台湾南亚塑胶工业股份有限公司的异壬醇生产装置以丁烯二聚物为原料，得到轻度支化的 $C_9$ 醇，所需正丁烯就是乙烯装置副产抽余 $C_4$。

目前国外已经成熟 INA 工业化生产工艺有埃克森美孚化工工艺、Oxeno 工艺、庄信万丰（Johnson Matthey）工艺等。

埃克森美孚化工对长链烯烃进行氢甲酰化工艺进行了改进。在该工艺中，钴的氧化段在分离上没有变化。分离采用 Kuuhlmenn 技术进行，其中钴以钠盐的形式从工艺中被回收，四羰基钴盐随后被转化成氢化钴羰基物种。目前埃克森美孚化工的 Co 催化技术是生产异壬醇的主导技术。工艺流程是：辛烯（由丙烯、乙烯或丁烯异构化）高压下在羰基化反应器中与合成气接触反应。

Evonik Oxeno 开发了一种以异构烯烃混合物为原料，生产高碳羰基醇的工艺。该工艺的特点是氢甲酰化反应分两阶段进行，所用催化剂可以是钴或铑。系统会选择性地对第一反应器中的混合物加氢生成醇；而未反应的烯烃进入第二个反应器继续进行氢甲酰化反应，并选择性加氢生成醇。与传统工艺相比，Oxeno 工艺的投资成本稍高，但反应原料利用率较高。

21 世纪初，Davy 和 Johnson Matthey 开发出 Johnson Matthey 羰基醇工艺。Johnson Matthey 羰基醇工艺适合生产 $C_7$～$C_{15}$ 高碳羰基醇，尤其适合生产以异辛烯和异壬烯为原料的异壬醇和异癸醇。与其他工艺的区别是，以无配体的铑为催化剂及高效的铑回收技术。这使得工艺灵活性很强，可根据需要连续地在 $C_7$～$C_{15}$ 高碳羰基醇之间实现无缝切换，大大减少了投资成本，而且副产物非常少。另外，该工艺对环境的影响很小。Johnson Matthey 羰基醇工艺于 2002 年实现工业化，主要生产异壬醇。不久的将来，Johnson Matthey 羰基醇工艺可能会逐渐替代其他工艺，成为生产异壬（癸）醇的主导工艺。

目前全球只有几家公司能够生产 INA，如美国的埃克森美孚化工、德国的赢创德固赛、BASF、西班牙雷普索尔-YPF、日本协和发酵化学株式会社以及我国的南亚塑胶工业股份有限公司。埃克森美孚化工的异壬醇产能居行业首位，目前拥有 3 家异壬醇生产装置，分别位于美国路易斯安那州的 Baton Rouge、荷兰的 Rozenburg-Europoort 和新加坡的裕廊岛，合计年产能为 48.8 万 t，占全

球总产能的 40%。赢创德固赛位于德国的 Marl 其异壬醇年产能为 34 万 t，排全球第二。BASF 公司位于德国 Ludwigshafen 的异壬醇年产能为 14.5 万 t，居世界第三。截至 2016 年，国内仅有中国石化集团茂名石油化工有限公司一套 18 万 t/a INA 生产装置投产，该套装置隶属于中国石化与 BASF 公司双方以 50∶50 比例建立的合资企业——茂名石化巴斯夫有限公司。

# 第 11 章　生物基羰基化合物的转化

木质纤维素生物质是地球上最丰富的可再生生物质资源，主要包括纤维素、半纤维素和木质素。在我国木质纤维素资源来源丰富，仅每年的农林废弃物就有近 10 亿 t。木质纤维素衍生的平台化合物是沟通生物质原材料和能源化学品之间的重要桥梁。2004 年，美国能源部根据生物质转化利用的技术发展趋势，筛选出目前可能补充化石资源的12种生物质平台化合物，其中有8种是含羰基的化合物。从这些羰基化合物出发有望得到生物基的二元醇、汽柴油及航空油范围的烷烃等高值化学品和油品，以替代部分石油资源。

由于生物基羰基化合物中含有较多的羰基、羟基等含氧官能团，因而将其转化为生物基二元醇或烷烃通常需要加氢脱氧过程以减少原料中的氧含量。含氧官能团的存在使得生物基羰基化合物的化学性质非常活泼，容易发生多种副反应，导致目标产物的选择性降低。因此，实现生物基羰基化合物高效转化为二元醇、烷烃等高值化学品和油品，需要合理的催化体系设计。在本章内容中，将详细讲述近年来生物质衍生的羰基化合物多相催化转化为二元醇和烷烃的相关研究工作。

## 11.1　生物基羰基化合物转化为二元醇

20 世纪 90 年代以来，由于世界化纤产品市场消费的急剧增长，二元醇作为一类非常重要的有机化工原料，尤其是乙二醇和 1, 4-丁二醇等凭借着诸多优点得到广泛的应用，特别是在化纤、聚酯树脂工业生产中具有很高的应用价值。1, 2-丙二醇和 1,3-丙二醇是不饱和聚酯、环氧树脂、聚氨酯树脂的重要原料，同时，在食品、医药和化妆品工业中广泛用作吸湿剂、抗冻剂、润滑剂和溶剂。1, 4-戊二醇是一种新发现的潜在的聚酯单体。1, 6-己二醇是一种新发现的重要共聚单体，在聚酯、聚酰胺、环保涂料、光固化和添加剂等领域有着越来越广泛的应用，其产品具有优异的环保、热加工、耐候性等性能。目前，$C_2$～$C_6$二元醇作为重要的化工中间体几乎都是由石油炼制而成。与传统的石油基路线相比，由可再生的生物质资源出发合成高附加值二元醇的过程更加高效、节能，并且符合绿色化学可持续发展的理念。然而这一过程的实现依赖于合理的催化体系的设计，尤其是多相催化体系，最终实现目标产物二元醇的高选择性合成。

### 11.1.1　羧酸及其衍生物加氢制备二元醇

生物基羧酸类化合物主要包括乳酸、琥珀酸、乙酰丙酸和衣康酸等，由于这些羧酸及其酯类衍生物具有丰富的羰基功能基团，可通过催化选择性加氢反应过程制备得到一系列具有不同碳链长度的二元醇（$C_3$、$C_4$、$C_5$）化学品，如 1, 2-丙二醇、1, 4-丁二醇、1, 5-戊二醇和其他二元醇等。

1. 乳酸/酯加氢制备 1, 2-丙二醇

乳酸（2-羟基丙酸）是自然界中存在最广泛的羧酸。资料显示，2014 年全球乳酸市场 35 万～40 万 t，年增长率达 10%，其中 90%是由微生物糖发酵得到[195]。乳酸及其酯类衍生物分子中的羰基通过加氢还原可制备得到 1, 2-丙二醇（图 11.1）。最早用于乳酸加氢合成 1, 2-丙二醇反应的催化剂是无负载的 Re 催化剂，在 150℃和 27MPa $H_2$ 压力下能获得 80%的 1, 2-丙二醇收率[196]。雷尼 Ni 催化剂在乳酸乙酯的选择性加氢反应中表现出较高的催化性能，在 250℃和 20～30MPa $H_2$ 压力下能获得 80%的 1, 2-丙二醇收率[197]。非贵金属负载型 Cu 催化剂在乳酸加氢制备 1, 2-丙二醇反应中也表现出优异的催化活性和选择性。在 $Cu/SiO_2$ 催化乳酸的气相加氢反应中，经动力学考察发现采用低温和较高的氢气压力有利于高选择性地合成 1, 2-丙二醇[198]。在 200℃和 0.72MPa $H_2$ 压力下，乳酸的转化率达到 100%，1, 2-丙二醇的选择性可达到 88%，同时反应中还检测到少量的 2-羟基丙醛和丙酸副产物。负载型 Cu 催化剂的制备方法影响着最终的催化性能，由浸渍法、沉积-沉淀法和溶胶-凝胶法制备的 $Cu/SiO_2$ 催化剂在乳酸乙酯加氢反应中表现出不同的催化性能[199]。TEM 和 $N_2O$ 化学吸附的结果表明，不同的催化剂制备方法对 Cu 纳米颗粒的分散度影响很大，而 Cu 纳米颗粒的分散度与其催化加氢活性直接相关。其中，由沉积-沉淀法合成的 $Cu/SiO_2$（Cu 负载量 76wt%）催化剂的加氢活性最高，在 180℃，2.5MPa $H_2$，质量空速（WHSV）为 $0.369h^{-1}$，氢酯比为 125 的反应条件下能获得 99%的 1, 2-丙二醇收率，而这得益于催化剂中较高的 Cu 分散度和比表面积。



图 11.1　乳酸及其酯类衍生物催化加氢合成 1, 2-丙二醇的反应路径

$SiO_2$ 负载的 Fe、Co、Ni、Ru、Pd 催化剂也被用于乳酸乙酯气相加氢反应，

催化剂的载体、金属负载量和制备方法对这些催化剂的加氢性能有不同程度的影响[200]。结果表明，由旋转蒸发干燥法制备的 Co/$SiO_2$ 催化剂具有最佳的催化活性和选择性，在 160℃，2.5MPa $H_2$，WSHV 为 0.25$h^{-1}$ 和氢酯比为 50 的反应条件下，乳酸乙酯的转化率为 90.2%，1, 2-丙二醇的选择性可达 98.8%。根据对催化剂结构表征和活性测试结果的关联和分析可知，催化剂的平均反应速率与其前体中粒径较大的 $Co_3O_4$ 物相的数量呈正相关（图 11.2）。

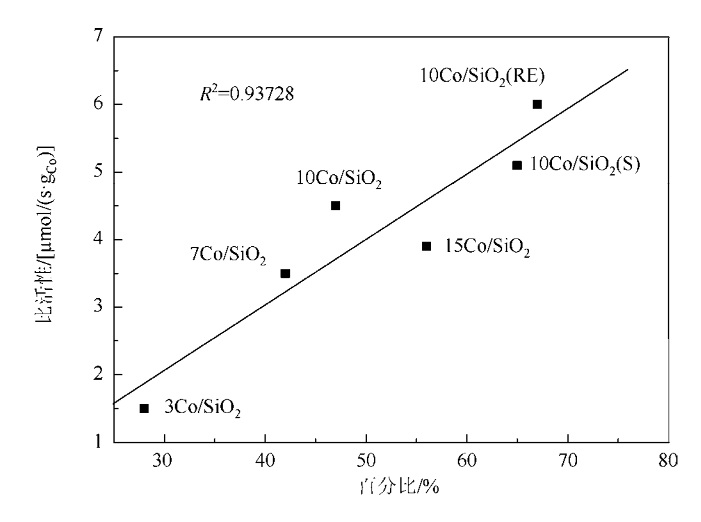



图 11.2　Co/$SiO_2$ 的活性和粒径较大的 $Co_3O_4$ 数量之间的相关性[200]

括号中的 RE 代表旋转蒸发（rotary evaporation），即催化剂是采用旋转蒸发的方法制备的；括号中的 S 代表蔗糖（sucrose），即催化剂制备过程中加了一些蔗糖

虽然非贵金属催化剂在乳酸及其酯类化合物的加氢反应中已经取得较高的 1, 2-丙二醇收率，但是这些催化体系大多采用较高的反应温度和 $H_2$ 压力，催化剂的稳定性差，在反应中容易发生烧结失活，难以达到生产要求。另外，由于乳酸及其酯类化合物分子中含有羟基，较高的反应温度会诱导副反应的发生，如聚合反应、脱水反应等。因此，亟待发展高活性和高稳定性的催化剂用于乳酸及其酯类化合物在温和条件下的选择性加氢反应。

近年来，贵金属 Ru 基催化剂在乳酸及其酯类衍生物的选择性加氢反应中表现出优异的催化性能。比较 $Al_2O_3$、活性炭和 $TiO_2$ 三种不同类型载体负载的 Ru 催化剂在乳酸选择性加氢反应中的催化性能，发现活性炭负载的 Ru 催化剂表现出最高的催化加氢活性，而且远高于雷尼 Ni 和 $CuCrO_x$ 催化剂[201]。通过对不同类型的催化剂的结构进行表征，发现活性炭负载的 Ru 催化剂具有较高的比表面积和金属分散度，有利于加氢反应的进行，在 150℃和 14.5MPa $H_2$ 压力下能获得 95% 的 1, 2-丙二醇选择性。在双功能 Ru/$TiO_2$ 催化剂催化乳酸等不同类型的羧酸及其

酯类化合物的加氢反应中，发现高度分散的 Ru 纳米颗粒和载体的协同催化效应分别有利于 $H_2$ 的解离和羧酸分子中羰基的活化，进而提高其催化加氢性能，目标产物 1, 2-丙二醇的选择性能达到 95%以上[202]。

在负载型贵金属催化剂中加入第二种金属助剂，如 Re、Mo、W 等，会显著提高其在羧酸加氢反应中的催化性能[203-205]。Yasuyuki 等[206]使用 $MoO_x$ 对 Ru/C 催化剂进行修饰，显著提高了 Ru/C 催化剂的加氢活性。在乳酸选择性加氢反应中，Ru-$MoO_x$/C（Mo/Ru＝1∶16）催化剂的 TOF 值能达到 $114h^{-1}$，是 Ru/C 催化剂的 4 倍。采用 X 射线衍射（XRD）、傅里叶变换红外光谱（FT-IR）和 X 射线吸收谱等表征手段对催化剂结构特点进行详细分析，发现 Ru-$MoO_x$/C 催化剂中 Ru 是以金属态存在，Mo 是以＋4 价存在，因而形成了由 $MoO_x$ 部分覆盖的 Ru 金属纳米颗粒的结构。另外，根据催化剂的结构特点和动力学测试结果，乳酸加氢的反应机理可以描述为图 11.3 中的五个步骤：①乳酸主要吸附在 Ru-$MoO_x$/C 催化剂的 Ru 金属位点上，形成羧酸盐的吸附物种；②$H_2$ 在催化剂表面的解离活化，吸附在 Ru 金属和 $MoO_x$ 界面处的 $H_2$ 分子异裂活化生成 $H^-$和 $H^+$；③$H_2$ 解离形成的 $H^-$物种通过亲核进攻羧酸盐物种的羰基碳原子生成相应的醛；④吸附态的醛加氢生成醇的烷氧基物种；⑤醇的烷氧基物种发生脱附生成 1, 2-丙二醇。其中第三步是反应的决速步骤。

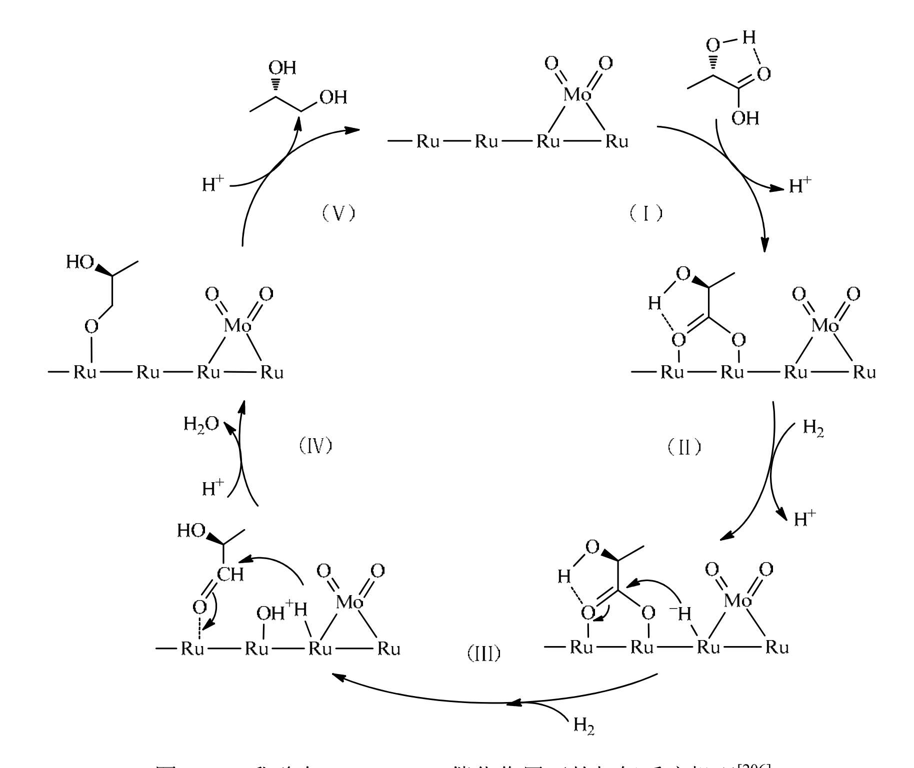



图 11.3　乳酸在 Ru-$MoO_x$/C 催化作用下的加氢反应机理[206]

图 11.4 给出了不同类型的载体（活性炭、$\gamma$-$Al_2O_3$、$SiO_2$、$TiO_2$、$CeO_2$）和促进剂（Pd、Au、Mo、Re、Sn）对负载型 Ru 基催化剂在乳酸加氢反应中催化性能的影响。催化剂 Ru/$TiO_2$ 在 130℃下反应 20h，能获得 70%的 1, 2-丙二醇收率，具有最佳的催化活性，进一步提高反应温度会诱导副反应的发生，有利于乙醇、异丙醇和丙醇等副产物生成。不同类型促进剂的加入并没有显著提高催化剂的加氢活性，Au 和 Pd 促进剂的加入对催化活性的提高具有一定的作用，但是 Re、Mo、Sn 促进剂的加入明显降低了催化剂的活性。以 Ru/$TiO_2$ 催化剂为例，考察 Ru 纳米颗粒的粒径大小对其本征催化活性 TON 的影响，结果表明 Ru 纳米颗粒尺寸的增加会明显降低其 TON 值，这也说明乳酸的加氢反应是结构敏感性反应，具有适当粒径大小的 Ru 纳米颗粒有利于 1, 2-丙二醇的生成。

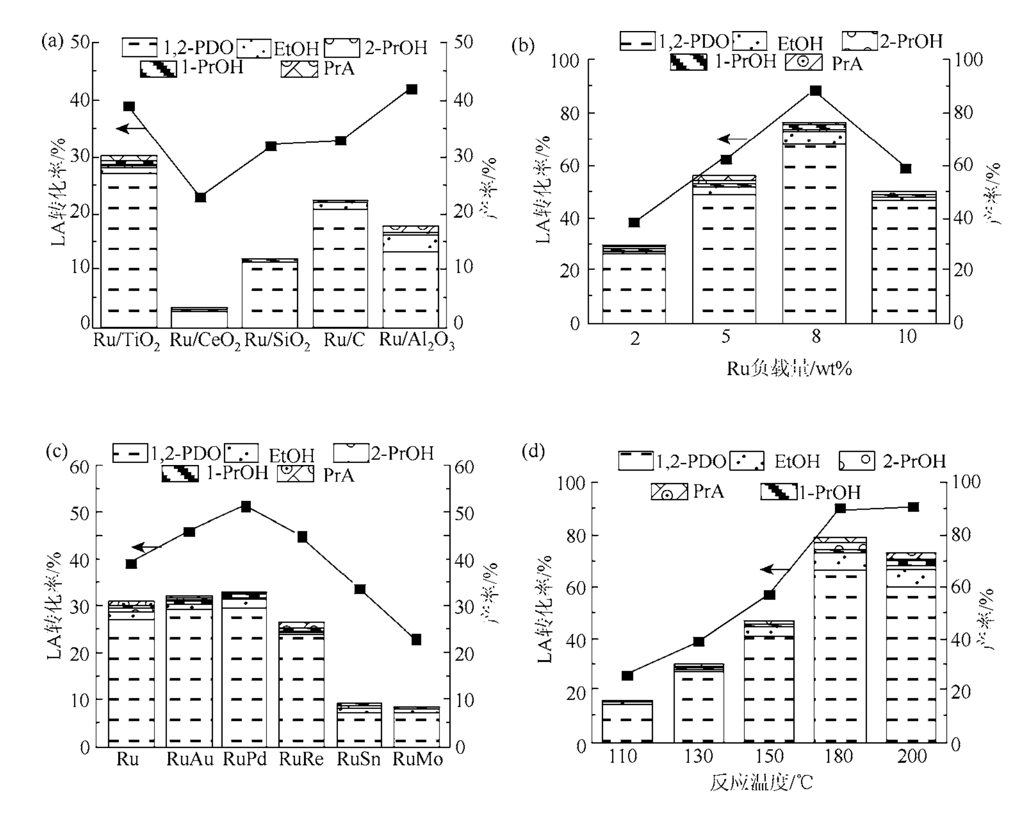



图 11.4　（a）乳酸的转化率与产物的产率之间的关系，反应条件：2wt% Ru，0.1mol/L 乳酸，130℃，4h，4MPa $H_2$；（b）Ru 的负载量对催化性能的影响，反应条件：0.1mol/L 乳酸，130℃，4h，4MPa $H_2$；（c）RuM/$TiO_2$ 的催化性能，反应条件：0.1mol/L 乳酸，130℃，4h，4MPa $H_2$；负载量：Ru 2wt%，Mo 1.9wt%，Sn 2.4wt%，Re 3.7wt%，Pd 2.1wt%，Au 3.9wt%；（d）反应温度对 2wt% Ru/$TiO_2$ 催化性能的影响，反应条件：0.1mol/L 乳酸，4h，4MPa $H_2$[207]

还原浸渍法合成的 $\gamma$-$Al_2O_3$ 负载 Ru-B 催化剂，在乳酸乙酯加氢反应中具有较高的催化活性。Sn 的加入提高了 Ru-B 的分散度和热稳定性，同时提高了催化剂的活性和 1, 2-丙二醇的选择性，在 150℃和 5.5MPa $H_2$ 的反应条件下，乳酸乙酯的转化率能达到 90.7%，1, 2-丙二醇的选择性能达到 91.5%。通过系统的催化剂结构表征和催化性能测试，发现不同类型的促进剂，如 Co、Fe、Sn、Zn，对 RuB/$\gamma$-$Al_2O_3$ 催化剂的结构和催化性能影响很大。其中，Fe 和 Sn 促进剂的加入不仅能提高 Ru-B 的分散度和热稳定性，还能增加 Ru 的电子密度和 $H_2$ 的吸附能力及强度，进而提高其在乳酸乙酯加氢反应中的活性和 1, 2-丙二醇的选择性；而 Co 和 Zn 的加入会明显降低 Ru-B 对 $H_2$ 的吸附强度，乳酸乙酯的转化率显著下降，1, 2-丙二醇的选择性会增加[208-210]。

2. 琥珀酸/酯加氢制备 1, 4-丁二醇

琥珀酸及其二烷基酯作为一类重要的生物质基平台化合物，通过催化选择性加氢反应过程能得到 1, 4-丁二醇（图 11.5）。琥珀酸二烷基酯主要包括：琥珀酸二甲酯、琥珀酸二乙酯、$\gamma$-丁内酯。由琥珀酸及其二烷基酯出发加氢合成 1, 4-丁二醇的反应过程中容易发生很多副反应，如产物 1, 4-丁二醇发生氢解或 C—C 断裂反应生成丁醇和丙醇、产物 1, 4-丁二醇与反应物琥珀酸二烷基酯之间发生酯交换反应、产物 1, 4-丁二醇脱水生成四氢呋喃等，这些副反应的发生会降低目标二元醇的选择性。因此，设计高效、高选择性的多相催化体系用于琥珀酸及其二烷基酯催化加氢制备 1, 4-丁二醇具有重要的研究价值。

图 11.5　琥珀酸及其二烷基酯催化加氢合成 1, 4-丁二醇的反应路径

早期的羧酸加氢反应中使用 $RuO_2$ 作为催化剂[211]，以琥珀酸作为底物时，在 152～192℃和 72～95MPa $H_2$ 压力下，产物 1, 4-丁二醇、正丙醇和正丁醇的总产率是 59%。利用双金属的协同催化效应往往可以使催化性能提高，在琥珀酸的加氢反应中，与单金属 Ru 催化剂相比，RuCo 双金属催化剂加氢活性提高了 3～4 倍[212]。

将多孔炭负载的贵金属 Pd、Pt、Rh 和 Ru 催化剂用于琥珀酸加氢反应，结果显示在 100℃和 1MPa $H_2$ 的温和反应条件下，Pt/C 和 Rh/C 催化剂表现出 90% 的 1, 4-丁二醇选择性，Ru/C 催化作用下，反应主产物是四氢呋喃[213]。

Pd-5$FeO_x$/C 是一种采用等体积浸渍法合成的 $FeO_x$ 修饰的 Pd 催化剂，$FeO_x$ 的修饰提高了琥珀酸的转化率，并且促使中间体丁内酯向 1, 4-丁二醇的转化。通过 TEM、XRD 和 $NH_3$-TPD 的表征分析以及在琥珀酸的液相加氢反应中催化性能的测试，发现 Pd-5$FeO_x$/C 的优异催化加氢性能不仅与催化剂表面的酸性有关，还取决于 Pd 和 Fe 之间的协同催化效应，在 200℃和 5MPa $H_2$ 压力下能获得 70% 的 1, 4-丁二醇收率[214]。

使用 Re 修饰的贵金属 Pd、Ru 催化剂在琥珀酸的加氢反应中也表现出较高的催化活性和选择性。例如，双金属 Re-Pd/$SiO_2$ 催化剂在羧酸选择性加氢反应中，在 140℃和 8MPa $H_2$ 下反应 96h 能获得 89%的 1, 4-丁二醇收率[215]。采用 XRD、X 射线光电子能谱（XPS）和原位 X 射线吸收谱（XAS）对双金属 Re-Pd 催化剂中 Re 和 Pd 的物相和价态进行表征和分析，发现催化剂中存在 $Pd^0$、$Re^0$（HCP）、$Re^0$（FCC）、$Re^{3+}$、$Re^{4+}$，其中 $Pd^0$、$Re^0$（HCP）、$Re^0$（FCC）表面金属物种被 $Re^{3+}$、$Re^{4+}$ 所覆盖。双金属 RePd 催化剂的动力学测试分析结果表明，$Re^{n+}$ 物种的主要作用是促使 $H_2$ 分子发生异裂活化，从而在 $Re^{n+}$ 和 $Re^0$ 界面处产生 $H^+$ 和 $H^-$ 物种；Pd 的作用是促使 $Re^{n+}$ 还原为 $Re^0$，并且增强羧基与催化剂表面的相互作用。$TiO_2$ 负载的双金属催化剂 Pd-Re/$TiO_2$ 也是利用 Pd 和 Re 的协同催化效应，促使琥珀酸和中间体 $\gamma$-丁内酯向 1, 4-丁二醇的转化[216]。

琥珀酸二烷基酯通过气相和液相加氢反应都能获得 1, 4-丁二醇。根据目前已报道的文献可知，Cu 基催化剂在琥珀酸二烷基酯的气相加氢反应中表现出优异的催化性能。使用复合金属氧化物负载的 Cu 基催化剂 Cu/CrBaMnO，在 180℃，6.4MPa $H_2$ 和 WHSV 为 $0.3h^{-1}$ 的条件下，催化琥珀酸二乙酯的加氢，转化率能达到 98.1%，1, 4-丁二醇的选择性达到 84.9%[217]。使用 CuO/ZnO 催化剂时，在 170℃，4MPa $H_2$ 和反应停留时间为 1.8s 时，能获得 86.1%的 1, 4-丁二醇收率[218]。

在液相加氢反应方面，Cu-Cr 催化剂最早被用于琥珀酸二甲酯的加氢反应中，该催化剂在 200℃和 12.4MPa $H_2$ 下反应 6.5h，能获得 22.2%的 1, 4-丁二醇收率[219]。后来，其他类型的 Cu 基催化剂相继被用于催化琥珀酸二烷基酯的加氢反应。

催化剂的制备方法对金属纳米颗粒的粒径大小具有重要影响，而纳米颗粒的粒径大小又会直接影响到其催化性能。采用不同的方法合成的介孔碳负载 Cu 和 Cu-Re 催化剂中，催化剂 Re-Cu-MC 中金属纳米颗粒的平均粒径最小，催化加氢性能最好，在 200℃和 8MPa $H_2$ 条件下，反应 20h 能获得 19.4%的 1, 4-丁二醇收率（图 11.6）[220]。

$\gamma$-丁内酯通过气相和液相加氢反应也能获得 1, 4-丁二醇。负载型 Cu 基和 Pd 基催化剂已被广泛应用于 $\gamma$-丁内酯催化加氢合成 1, 4-丁二醇的反应中。其中，Cu-Pd-KOH/$MgSiO_3$ 负载型多组分催化剂在 160℃，6.2MPa $H_2$，液时空速（LHSV）

0.12$h^{-1}$ 的反应条件下，γ-丁内酯的转化率可达到 99.5%，1, 4-丁二醇的选择性可达到 96%[221]。$CuCrO_x$ 催化剂在 γ-丁内酯气相加氢反应中也具有很高的 1, 4-丁二醇选择性[222]。

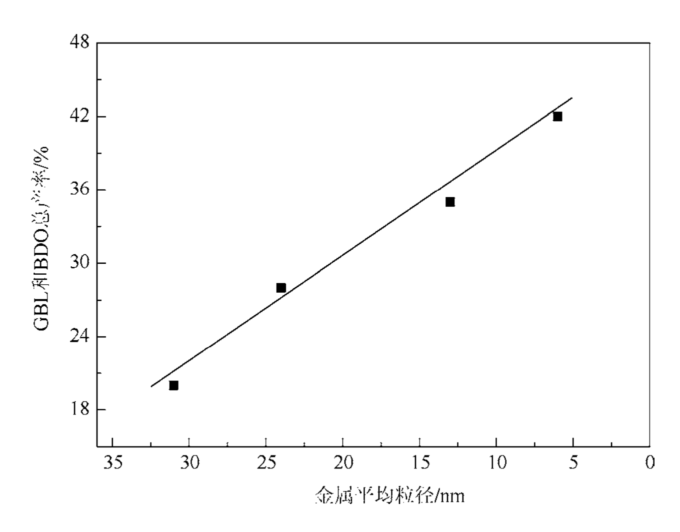



图 11.6　催化剂的平均金属颗粒尺寸与催化琥珀酸加氢活性的关系[220]

Pd/C 催化剂也具有催化 γ-丁内酯液相加氢的能力，在 180℃，10MPa $H_2$，乙醇和水的混合溶剂中反应 16h，γ-丁内酯的转化率为 98%，1, 4-丁二醇的选择性可达到 88.6%[223]。

根据以上分析可知，琥珀酸及其二烷基酯加氢合成 1, 4-丁二醇的反应体系主要采用贵金属和 Cu 基催化剂，但是这些催化剂的活性、稳定性和 1, 4-丁二醇的选择性还需进一步提高。另外，目前的研究大多集中在对催化剂加氢性能的优化上，而对催化剂的结构与其催化性能关系的构建和深入分析还比较欠缺。因此，亟待发展新型、高效的非贵金属多相催化体系，从分子水平探讨催化体系的结构和性能关系，进而揭示影响催化剂加氢性能的关键因素。

3. 乙酰丙酸/酯加氢制备 1, 4-戊二醇

乙酰丙酸及其酯类衍生物[包括乙酰丙酸酯和 γ-戊内酯(GVL)]通过选择性加氢反应可合成 $C_5$ 二元醇——1, 4-戊二醇（图 11.7）。乙酰丙酸分子中含有羰基和羧基两种功能基团，其中羰基的反应活性较高，其加氢后生成羟基戊酸，然后脱水生成 GVL，GVL 再通过加氢反应得到目标产物 1, 4-戊二醇。1, 4-戊二醇是一种高附加值的二元醇化学品，可作为潜在的聚合物单体用于合成聚酯和聚脲。此外，还可用作有机溶剂和药物合成的中间体。

图 11.7　乙酰丙酸及其酯类衍生物催化加氢合成 1, 4-戊二醇的反应路径

在多相催化体系方面，Cu 基催化剂被最早用于乙酰丙酸及其衍生物催化加氢合成 1, 4-戊二醇的反应中。例如，使用 CuCr 氧化物催化剂实现了由乙酰丙酸、乙酰丙酸乙酯和 $\gamma$-戊内酯到 1, 4-戊二醇的转化，但是反应所需的温度和氢气压力都很高，而且 Cr 作为一种有毒的重金属元素会对环境造成危害[224]。近年来，各种新型的 Cu 基催化剂相继应用于乙酰丙酸及其酯类衍生物催化加氢合成 1, 4-戊二醇的反应中。

采用共沉淀、浸渍和草酸盐凝胶共沉淀的方法制备的 $Cu/ZrO_2$ 催化剂被用于 $\gamma$-戊内酯加氢合成 1, 4-戊二醇反应中，研究发现金属 Cu 的含量和催化剂的制备方法对催化剂的活性影响很大[225]。其中，30wt%$Cu/ZrO_2$-OG 催化剂具有最高的催化活性，在 200℃和 6MPa $H_2$ 的条件下反应 6h，1, 4-戊二醇的收率可达到 96%。此外，催化剂前体的焙烧温度对催化剂的活性和产物的选择性具有很大影响。低温焙烧的催化剂在同样的反应条件下，主产物是 2-甲基四氢呋喃，随着催化剂焙烧温度的升高，1, 4-戊二醇的选择性逐渐增大（表 11.1）。

**表 11.1　30wt%$Cu/ZrO_2$-OG 的焙烧温度对 $\gamma$-戊内酯催化加氢性能的影响[225]**

| 焙烧温度/℃ | 转化率/% | 选择性/% | |
|---|---|---|---|
| | | 2-甲基四氢呋喃 | 1, 4-戊二醇 |
| 300 | 94 | 93 | 0 |
| 400 | 98 | 93 | 1 |
| 500 | 98 | 66 | 30 |
| 600 | 96 | 21 | 76 |
| 700 | 78 | 11 | 86 |

注：反应条件为 GVL 5mmol，乙醇 10mL，催化剂 0.1g，$H_2$ 6MPa，240℃，6h

采用层状双金属氢氧化物前体的焙烧和还原的方法，可以制备一系列具有不同化学组成的 $Cu_xCo_y/Al_2O_3$（$x/y = 5:1、2:1、1:1、1:2、1:5$）双金属纳米

复合催化剂和相应的单金属纳米催化剂[226]。这些催化剂在乙酰丙酸乙酯选择性加氢合成 1, 4-戊二醇反应中的催化活性和选择性与其化学组成密切相关，双金属 CuCo 催化剂表现出比单金属 Cu 催化剂更加优异的催化性能。而且，$Cu_2Co_1/Al_2O_3$ 双金属纳米催化剂具有最高的催化活性和选择性，在 160℃，5MPa $H_2$ 条件下，反应 12h 能获得 93%的 1, 4-戊二醇收率。

双金属 CuCo 催化剂中，$CoO_x$ 物种对活性 Cu 位点的促进作用可以通过系统的催化剂结构表征和动力学实验做出合理解释。在反应的决速步骤中，双金属 CuCo 催化剂明显降低了反应的活化能。原位 XPS 和 CO 吸收 FT-IR 技术表征结果证明，双金属 CuCo 催化剂中 Cu 和邻近的 $CoO_x$ 物种之间存在强烈的电子相互作用，不仅改变了活性 Cu 物种表面的化学状态，形成了合适的 $Cu^0/Cu^+$ 分布，而且形成了由活性 Cu 和缺电子的 $CoO_x$ 物种构成的协同催化活性位点，能促进 $H_2$、含氧的反应物和关键中间体的吸附活化，进而有利于催化反应的进行。此外，双金属 CuCo 催化剂在间歇式和固定床连续式乙酰丙酸乙酯选择性加氢反应中，都表现出较高的循环使用稳定性。而且，双金属 CuCo 催化剂具有较好的底物适用性，能用于高选择性地合成具有不同碳链长度的二元醇，包括 $C_4$、$C_5$ 和 $C_6$ 二元醇。

将商售的 CuAlZn 合金用氢氧化钠溶液处理后，可以得到一种三元骨架 CuAlZn 催化剂，该催化剂在乙酰丙酸乙酯选择性加氢合成 1, 4-戊二醇的反应中表现出优异的催化性能（图 11.8）[227]。实验研究表明，氢氧化钠溶液处理时间的长短对所获得的催化剂的性能影响很大，这是由于碱液处理时间越长，催化剂的比表面积越大，暴露的表面活性位点越多。但是这一催化体系也存在一些问题，如催化剂的用量大，稳定性不好。为了避免使用较高的氢气压力，研究人员尝试使用其他类型的氢源代替氢气，如使用异丙醇等醇类作为溶剂和氢转移试剂用于乙酰丙酸酯的催化加氢反应。一个例子是在 $Cu/ZrO_2$ 催化乙酰丙酸甲酯选择性加氢反应中，采用异丙醇作为氢转移试剂和溶剂，在 200℃下反应 12h 可获得 39%的 1, 4-戊二醇收率[228]。

另外，贵金属催化剂在乙酰丙酸选择性加氢反应中也有很多应用，主要是使用过渡金属 Re、Mo 等修饰的贵金属催化剂。例如，Mo 修饰的催化剂 $Ir\text{-}MoO_x/SiO_2$，在 100℃和 6MPa $H_2$ 条件下催化乙酰丙酸的水相加氢反应，获得了 42.3%的 1, 4-戊二醇收率[229]。而 Mo 修饰的 Rh 基催化剂 $Rh\text{-}MoO_x/SiO_2$ 催化乙酰丙酸加氢反应条件较为温和，在 80℃和 6MPa $H_2$ 条件下能获得 70%的 1, 4-戊二醇收率[230]。进一步的对比实验发现，Mo 的加入明显改变了产物的选择性，单金属 $Rh/SiO_2$ 催化的主产物是 $\gamma$-戊内酯，Mo 的加入能促进乙酰丙酸分子中羧基的加氢，可以实现金属 Rh 与 $MoO_x$ 之间的协同催化，从而提高目标产物 1, 4-戊二醇的选择性。除了 Mo 修饰的催化剂外，Re 修饰的 Ru、Pd 和 Pt 贵金属催化剂也用于

乙酰丙酸的选择性加氢反应中[231]。其中 RuRe/C 催化剂表现出最佳的催化性能，在 140℃下能获得 82%的 1, 4-戊二醇收率。

图 11.8　乙酰丙酸乙酯在 CuAlZn 催化剂作用下的加氢反应路径[227]

另外，衣康酸作为一种重要的 $C_5$ 平台化合物分子，通过选择性加氢过程可合成具有支链的 $C_5$ 二元醇——2-甲基-1, 4-丁二醇，它也是一种重要的聚合物单体。目前为止，这方面的研究还比较少，已报道的催化体系主要使用 Pd-Re 和 Ru 基贵金属催化剂[232,233]，而且目标二元醇的选择性还有待提高。

综上所述，乙酰丙酸及其酯类衍生物催化选择性加氢合成 1, 4-戊二醇的相关报道中主要使用贵金属基复合催化剂，单一的贵金属催化剂很难实现 1, 4-戊二醇的高选择性合成，但是这类催化剂的制备成本高，合成步骤繁杂，目标产物的选择性仍有待提高。此外，非贵金属 Cu 基催化剂虽然能获得较高的 1, 4-戊二醇收率，但是催化剂活性较低，反应条件十分苛刻，更重要的是这些 Cu 基催化剂在

高温、高压的反应环境中很容易发生烧结、团聚、流失而造成失活。因此，设法从催化剂制备方法的调控、催化剂中金属活性组分和载体结构的优化设计出发，发展新型、高效和高稳定性的非贵金属基多相催化剂，并将其用于乙酰丙酸及其酯类衍生物的高选择性加氢合成 1, 4-戊二醇，同时深入理解其催化反应机理逐渐成为该领域今后的主要研究方向。

### 11.1.2 糖类化合物氢解制备二元醇

乙二醇和 1, 2-丙二醇是市场需求巨大的高值化学品，广泛应用于聚酯、防冻剂、精细化学品。2015 年，乙二醇和 1, 2-丙二醇的产量分别是 2300 万 t 和 180 万 t，随着全球服装、包装和不饱和聚酯材料行业的发展，未来 10～20 年的市场容量有望以每年 5%的速度增长[234,235]。目前乙二醇和 1, 2-丙二醇主要由石油基的乙烯和丙烯为原料生产。使用可再生的生物质来合成乙二醇和 1, 2-丙二醇，保留了生物质中的 C、H、O，具有较高的原子经济性，而且有望减少对石油资源的消耗[236, 237]。

从生物质出发合成二元醇可以追溯到 1933 年，但是目标二元醇的产率或选择性通常低于 40%，远未达到商业应用的标准[238]。纤维素由多个葡萄糖通过 $\beta$-1, 4-糖苷键组成，一锅法转化纤维素到乙二醇或 1, 2-丙二醇主要有两大挑战：一是温和条件下水解纤维素到单糖；二是高效高选择性地催化糖降解为 $C_2$ 或 $C_3$ 中间体。纤维素转化为乙二醇涉及三种反应：纤维素水解、反式羟醛缩合、加氢。对于 1, 2-丙二醇来说，还需要葡萄糖异构反应。这些反应互相串联又互相制约，使得整个反应的选择性依赖于各反应之间的速率匹配。

图 11.9 是纤维素转化为乙二醇和 1, 2-丙二醇的反应路线，整个过程涉及至少 8 种反应类型以及 20 种化合物。生成乙二醇的主要路线包括纤维素水解（R1）到葡萄糖，葡萄糖反式羟醛缩合（R2）形成乙醇醛和赤藓糖[239]，然后加氢（R3）得到乙二醇。对于 1, 2-丙二醇，除了反应 R1～R3，葡萄糖异构（R4）也是必要步骤，然后甘油醛或二羟基丙酮经过脱水（R5）和加氢形成 1, 2-丙二醇的前体丙酮醇[240]。由于纤维素转化为 1, 2-丙二醇的反应比乙二醇更复杂，所以目前研究中乙二醇产率比较高（66%），而 1, 2-丙二醇产率比较低（42%）[241]。

虽然糖类（葡萄糖、果糖、赤藓糖）能够通过反式羟醛缩合降解成 $C_2$～$C_4$ 的小分子，同时它们也能够被直接加氢到 $C_4$～$C_6$ 多元醇，这些多元醇不能够发生反式羟醛缩合反应，因而也难以进一步降解成 $C_2$～$C_3$ 中间体，因此加氢反应 R3 不利于乙二醇和 1, 2-丙二醇的形成[242]。另外，加氢反应能够分别转化乙醇醛和丙酮醇为乙二醇和 1, 2-丙二醇，所以加氢反应和反式羟醛缩合的反应速率需要保持一个平衡。在纤维素转化为乙二醇和 1, 2-丙二醇的反应中，需要催化剂实现不同

R1. 水解
R2. 反式羟醛缩合
R3. 加氢
R4. 异构
R5. 脱水
R6. 反式克莱森
R7. 脱羰
R8. 脱氢
R9. 水合

图 11.9　纤维素转化为乙二醇和 1, 2-丙二醇的路线[238]

的功能，包括纤维素水解、糖的反式羟醛缩合、糖的异构和中间体的加氢。矿物质酸或固体酸能够催化纤维素的水解，加氢反应能够在传统的金属催化剂（Ni、Pd、Pt、Rh、Ir、Ru、Cu）上进行，碱或 Lewis 酸能够催化糖的异构[243]。而纤维素转化为二元醇的关键步骤是 $C_6$ 糖转化为 $C_2$ 和 $C_3$ 中间体的反式羟醛缩合反应。由于这三类反应需要不同的活性位点，有效偶联这些反应能够提高乙二醇和 1, 2-丙二醇的产率。催化剂可以是包含多功能组分的单一催化剂，如 Ni-$W_2C$/AC[244-246]、$WC_x$/MC[247]、Ni-W/SBA-15[248]、Pt-$SnO_x$/$Al_2O_3$[249]，或者两到三种单功能催化剂的组合，如 Ru/AC(Raney Ni) + $H_2WO_4$[250, 251]、Ru/C + AMT[252]、Ru/C + $WO_3$ + AC[242]。

碱催化糖反式羟醛缩合的机理由 Sohounloue 和 Montassier[253]首次提出。当糖具有 $\beta$-羟基羰基结构时，开链糖分子中的 C—C 键可以被选择性断开[254]。而且除了碱，超临界水中一些过渡金属也能催化反式羟醛缩合的发生[255]。这些过渡金属大部分来自第ⅢB～ⅥB 族，多数是 + 2～ + 6 价。糖类化合物反应中的碳重排与

金属-糖配合物的稳定性、空间效应、配体配位或手性有关[256]。金属对糖的亲和力随着金属价态升高而增加。

与碱催化剂相比，过渡金属催化剂具有更多优势。其一，许多过渡金属能够在反应中部分水解形成氢氧化物，提供纤维素水解所需的 Lewis 酸[256,257]；其二，过渡金属物种在酸性环境下仍有活性，因此可以在反应体系中添加少量的硫酸以提高纤维素转化速率[258,259]；其三，过渡金属催化剂不催化糖的异构反应，只催化反式羟醛缩合，因此可以高选择性地获得乙二醇。在这些过渡金属中，钨族（钨、钼、铬）催化剂最具有代表性，是目前乙二醇产率最高的催化剂。

钨族催化剂具有代表性的例子是使用碳化钨替代贵金属催化实现了纤维素氢解制乙二醇[246]。在 240℃，6MPa $H_2$ 压力下，2%Ni-30%$W_2C$/AC 催化反应 30min，得到 61%的乙二醇产率，但是在水热条件下钨物种容易氧化从而导致催化剂失活。通过优化制备方法或者采用新型载体后，乙二醇产率提高到 72%～76%[245, 247, 248]。除了碳化钨，磷化钨[260]、金属钨基双金属[248]、氧化钨基双金属[250, 251]均对乙二醇生成有效。钨基催化剂能将微晶纤维素、蔗糖、玉米秸秆、桦木、麦秆等多种生物质原料转化为乙二醇。无论是多相催化（$WC_x$/MC、Ni-$WC_x$/AC）[247, 261]，还是均相催化（仲钨酸盐阴离子）[252]的反应体系，钨物种在糖类化合物的反式羟醛缩合反应中都起决定性作用。更特别的是，除了能够催化反式羟醛缩合，由于碳化钨和磷化钨具有类似铂族贵金属的性质，还能够催化乙醇醛加氢到乙二醇[262]。因此，纤维素催化转化为乙二醇能够在单一活性组分上完成，如碳化钨、氮化钨、磷化钨。需要注意的是，钨系催化剂对于已糖醇的降解没有活性[263]，因此，葡萄糖加氢和反式羟醛缩合之间的速率平衡决定了乙二醇和已糖醇的产率。

钨基双金属催化剂上两种金属的比例会影响其催化性能。如图 11.10 所示，对于 Ni-W/SBA-15 催化剂，多元醇的产率随着催化剂上 W/Ni 比的增加呈规律性变化[264]。当 W/Ni 比为 1∶1 时，乙二醇产率只有 37%，但是已糖醇和赤藓糖醇的产率分别为 40%和 17%。当 W/Ni 比增加到 3∶1 时，乙二醇产率增加到 76%，多元醇产率只有 14%。再如，在研究 W/Ru 比对葡萄糖转化的影响中，发现乙二醇产率随着 Ru 增加呈火山形曲线[252]。

偶联葡萄糖异构成果糖的反应或者使用富含果糖的生物质原料能够使主产物从乙二醇变为 1, 2-丙二醇。例如，Pd-$WO_x$/$Al_2O_3$ 催化葡萄糖转化为 1, 2-丙二醇的选择性高达 61%，这归因于该催化剂具有大量的 Lewis 酸活性位，有利于葡萄糖异构成果糖，但是催化效率比较低（WHSV = $0.12h^{-1}$）[265,266]。

对于钨系催化剂催化的糖类化合物降解反应机理还缺少分子水平的认识。有研究表明，钨青铜是均相反应条件下糖反式羟醛缩合反应的真实活性物种。在利用多种底物探索糖分子 $\beta$-羰基位置的 C—C 键断裂机理中，发现与碱催化的反式

羟醛缩合反应需要 $\beta$-羟基羰基结构不同，钨催化的 C—C 键断裂需要反应底物具有 $\alpha$-羟基，这可能与糖的 C—C 键重排差向异构化有关[242]。除了钨系催化剂，Cu/CuCrO$_x$ 催化剂也能够催化转化纤维素，得到 36%的 1, 2-丙二醇和 8%的乙二醇[267]。催化剂中金属铜催化加氢，氧化铬的作用是催化糖的反式羟醛缩合，此外，铬物种还能够催化葡萄糖异构成果糖，因而主要产物是 1, 2-丙二醇而不是乙二醇。此外，还有锡系[268]和镧系[269]催化剂被应用于纤维素转化的研究。

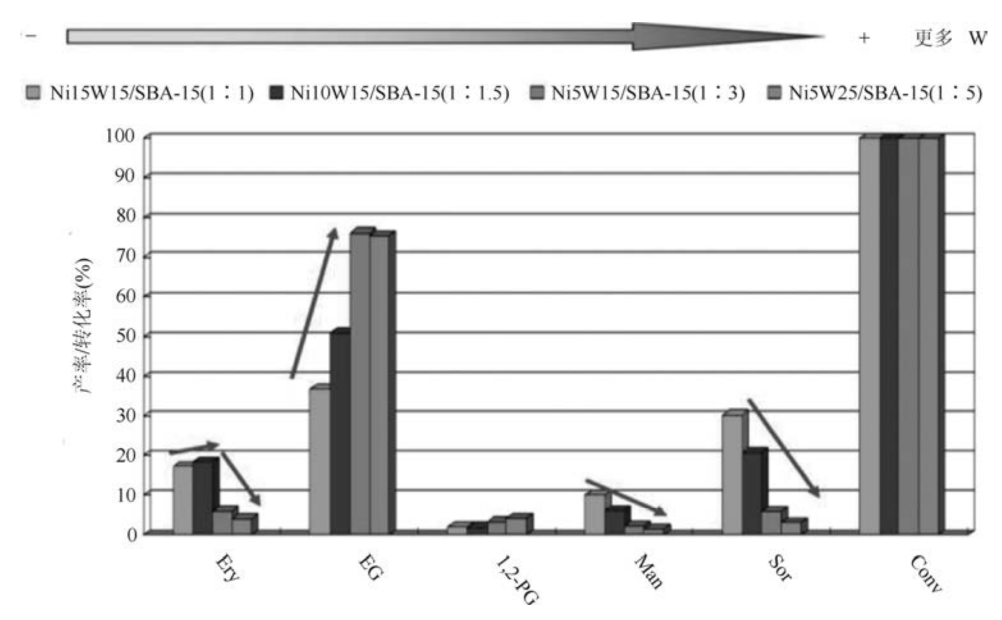



图 11.10　双金属催化剂中 W/Ni 比对纤维素转化过程中多元醇产物分布的影响[264]
（扫封底二维码可见本图彩图）

Conv，Ery、EG、1, 2-PG、Man 和 Sor 分别代表纤维素的转化率，赤藓糖醇、乙二醇、1, 2-丙二醇、甘露醇和山梨醇的产率

综上所述，纤维素/葡萄糖氢解制备二元醇的反应过程比较复杂，涉及多种中间产物和最终产物，因而目标二元醇的选择性比较低，产品纯度差，不利于葡萄糖氢解制二元醇的工业化应用。反应体系的复杂性也不利于反应机理的研究，目前大多数研究仍局限于反应产物的生成路径，难以提出详尽的反应机理，在一定程度上限制了反应动力学的探究以及催化剂的开发和设计。

### 11.1.3　糠醛类化合物加氢制备二元醇

糠醛和 5-羟甲基糠醛（HMF）是生物质衍生的呋喃类化合物，可以分别转化为 1, 5-戊二醇和 1, 6-己二醇。目前，1, 5-戊二醇的市场售价是 45000 元/t，是糠醛

的 6～10 倍[270]。1, 5-戊二醇与 1, 6-己二醇有类似的性质，也可用作聚酯、聚氨酯、增塑剂的原料。

1. 糠醛加氢制备 1, 5-戊二醇

由糠醛制备 1, 5-戊二醇分为多步法和一步法。多步法包括先将糠醛加氢得到四氢糠醇，然后再将四氢糠醇直接开环制备 1, 5-戊二醇。四氢糠醇分子中有三种 C—O 键，C—O 键氢解的主产物包括 1, 5-戊二醇、1, 2-戊二醇和 2-甲基四氢呋喃，过度氢解会产生 1-戊醇和 2-戊醇（图 11.11）。该过程主要采用的催化剂是 Rh 基催化剂，Re、Mo、W 为助催化剂。

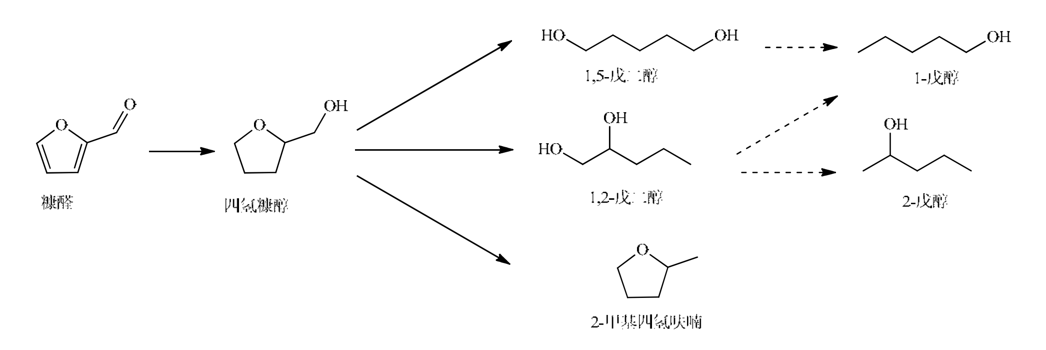



图 11.11　糠醛到 1, 5-戊二醇、1, 2-戊二醇和 2-甲基四氢呋喃的反应路线

例如，Rh-$ReO_x$/$SiO_2$ 和 Rh-$MoO_x$/$SiO_2$ 催化剂能够高选择性地氢解四氢糠醇到 1, 5-戊二醇，反应在 100～120℃、8MPa $H_2$ 压力下进行[271,272]。催化剂中 Re/Rh 摩尔比为 0.5 时，四氢糠醇转化率为 89%，1, 5-戊二醇选择性为 92%；催化剂中 Mo/Rh 的最佳配比为 0.13，转化率和选择性分别为 94%和 90%。催化剂表征结果表明，当添加 Re 和 Mo 在一定范围时，Rh-$ReO_x$/$SiO_2$（0≤Re/Rh≤1）和 Rh-$MoO_x$/$SiO_2$（0≤Mo/Rh≤0.5）中 Rh 的金属粒径几乎保持不变，但是 CO 的吸附量随着 Re 和 Mo 的含量增加而减少，而且 Re 和 Mo 对 CO 吸附量减少的趋势几乎一致（图 11.12）[273]。尤其是在 0≤Re/Rh 或 Mo/Rh≤0.13 范围，CO/Rh 比值的降低与 Re/Rh 和 Mo/Rh 一样，这说明每增加一原子的 Re 或 Mo 就减少一分子的 CO 吸附，而且所有添加的 Re 和 Mo 原子都与 Rh 金属原子有相互作用。

扩展 X 射线吸收精细结构（EXAFS）分析结果表明，在 Rh-$ReO_x$/$SiO_2$ 催化剂（Re/Rh = 0.13，0.25，0.50）中，Re—Rh 配位数几乎不变，而 Re—Re 配位数随着 Re/Rh 增加而增加，并且 Re 是以部分氧化的状态存在（＋2～＋3）。同时催化剂中 Re—Rh 和 Re—Re 的键长与参比金属中的键长一致，说明 Re 与 Rh 以及

邻近的 Re 原子之间有直接相互作用，即 Re 阳离子簇吸附在 Rh 金属表面。尤其是 Re—Rh 配位数几乎不变，而 Re—Re 配位数随着 Re/Rh 的增加而增加，说明在 Rh 金属表面形成了二维的 Re 阳离子簇。图 11.13 是 Rh-$MoO_x$/$SiO_2$（Mo/Rh = 0.13）和 Rh-$ReO_x$/$SiO_2$（Re/Rh = 0.13）的结构模型图[274]。

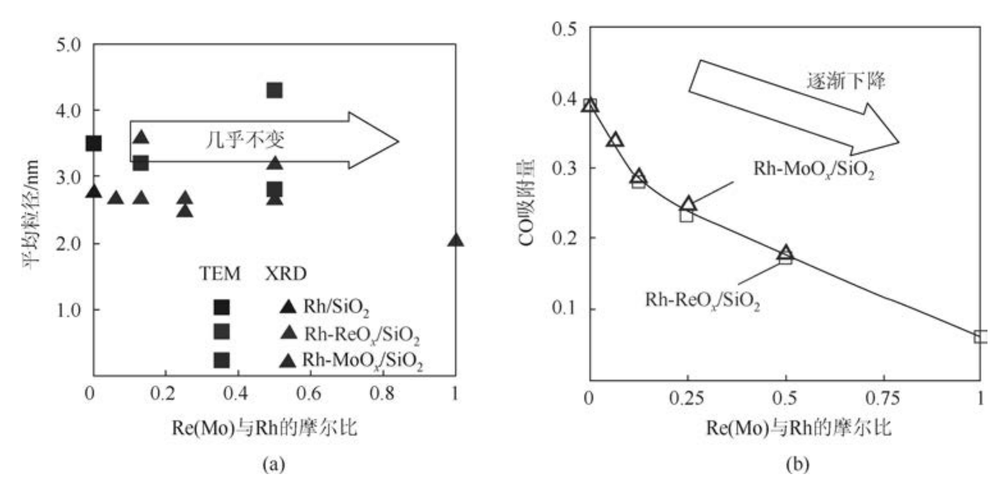



图 11.12　Re 和 Mo 的添加对 Rh/$SiO_2$ 的 Rh 金属粒径影响和 CO 吸附量影响[273]
（扫封底二维码可见本图彩图）

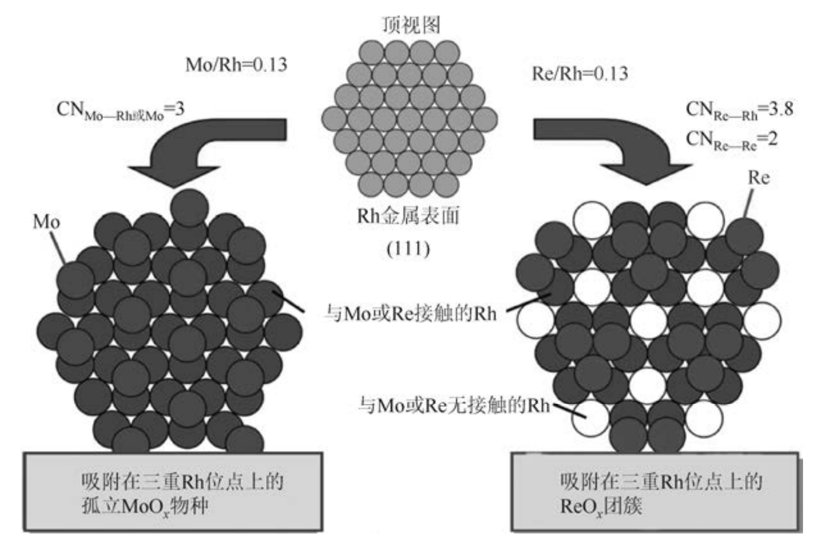



图 11.13　Rh-$MoO_x$/$SiO_2$（Mo/Rh = 0.13）和 Rh-$ReO_x$/$SiO_2$（Re/Rh = 0.13）催化剂的结构模型[274]
（扫封底二维码可见本图彩图）
CN 代表配位数

根据反应动力学的研究，Rh-$ReO_x$/$SiO_2$ 和 Rh-$MoO_x$/$SiO_2$ 催化四氢糠醇 C—O

键氢解到 1, 5-戊二醇经历了如图 11.14 所示的反应机理。即四氢糠醇分子中的—$CH_2OH$ 基团吸附在 $MO_x$ 物种上形成烷氧基物种，$H_2$ 在铑金属表面活化，吸附在铑原子表面的氢物种与 $MO_x$ 物种相互作用，质子与吸附的底物物种相互作用，辅助 C—O 键的断裂。

图 11.14　Rh-$ReO_x$/$SiO_2$ 和 Rh-$MoO_x$/$SiO_2$ 催化四氢糠醇选择性氢解制备 1, 5-戊二醇的反应机理[274]

该过程吸附的氢物种很重要，铑原子与 $MO_x$ 物种之间的相互作用能够稳定吸附的氢物种。而吸附的氢进攻—$CH_2OH$ 附近的 C—O 键，是限速步骤。质子与 C—O 键中氧原子相互作用有利于 C—O 键断裂。形成的烷氧基物种与下一个底物交换释放出产物 1, 5-戊二醇。

图 11.15 是一个酸主导四氢糠醇氢解的反应机理图。这个机理建立在金属-酸

双功能催化剂上，有利于酸催化开环和脱水，伴随金属催化加氢。铼金属表面的酸性 Re—OH 转移一个质子到四氢呋喃环上，—$CH_2$OH 基团中 $\alpha$-氢原子转移到 $\beta$ 位置，这一步断裂 1-2 位置之间的 C—O 键导致开环，Rh 将形成的质子化的醛物种加氢得到 1, 5-戊二醇[275]。

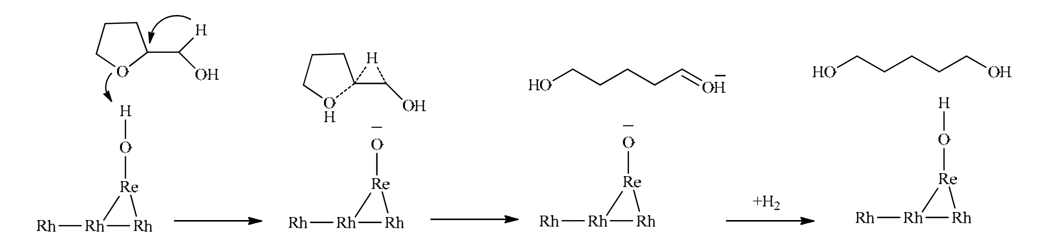



图 11.15　Rh-$ReO_x$/C 催化四氢糠醇氢解反应机理[275]

糠醛一步法合成 1, 5-戊二醇的催化剂是 Pt/$CoAlO_4$[276]，反应在温和的条件（1.5MPa，130℃）下实现，1, 5-戊二醇的产率达到 35%。该一步法存在产率太低、副产物多、后处理工作量大等缺点，需要进一步改善工艺。

2. HMF 加氢制备 1, 6-己二醇

由 HMF 生成 1, 6-己二醇的反应要经过 C═O 加氢、呋喃环 C═C 加氢、呋喃环 C—O 氢解开环、1, 2, 6-己三醇加氢脱水反应才能实现。目前，国内外开发的以 HMF 为反应原料制备 1, 6-己二醇的方法分为多步法和一步法，多采用负载型催化剂。多步法中第一步是将 HMF 加氢得到 2, 5-二羟基四氢呋喃（2, 5-DHMTHF）或者 1, 2, 6-己三醇，再进一步加氢得到 1, 6-己二醇，使用的催化剂包括 $Cu_2Cr_2O_5$、Ni-Pd/$SiO_2$、Pt-Mo/$SiO_2$、Pt-Mo/Y、Ni-Co-Al 混合氧化物、Rh-$ReO_x$/$SiO_2$ 等[277]。

一步法是由 HMF 直接制得 1, 6-己二醇。相对于多步法，一步法的制备过程简单，但是一步法要求一个催化剂实现多种官能团的加氢，对催化剂体系提出了更高的要求。一步法中催化剂在反应不同阶段要对特定官能团的加氢反应有很高的选择性，因此想通过一步法获得高收率的 1, 6-己二醇比较困难。HMF 分子中 C═O、呋喃环 C═C 较为活泼，二者的加氢反应可以在较温和的条件下实现，但呋喃环 C—O 氢解开环反应需要较苛刻的条件。

使用 Pd/ZrP 为催化剂，甲酸为氢源，可实现一锅法转化 HMF 到 1, 6-己二醇，反应 21h 后得到 43%产率[278]。图 11.16 是固定床反应器中使用双层催化剂（Pd/$SiO_2$ + Ir-$ReO_x$/$SiO_2$）将 HMF 转化为 1, 6-己二醇的反应路线[279]。Pd/$SiO_2$ 催化 HMF 加氢到 2, 5-DHMTHF，而 Ir-$ReO_x$/$SiO_2$ 将 2, 5-DHMTHF 的 C—O 键氢解。

最优的催化剂和反应条件是，催化剂组成 $Pd/SiO_2$（Pd 0.6wt%）和 Ir-$ReO_x/SiO_2$（5wt%Ir、5wt%Re），温度 100℃，压力 7MPa $H_2$，水和四氢呋喃的混合溶剂（2∶3，体积比），得到 58%的 1, 6-己二醇产率，副产物是 1, 5-己二醇、1, 2, 6-己三醇和 1-己醇。$Pd/SiO_2$ + Ir-$ReO_x/SiO_2$ 催化剂能稳定运行 24h。

综上所述，生物基 1, 6-己二醇的制备研究尚处于初级阶段，1, 6-己二醇的收率仍较低，如何开发出高效的催化剂体系是未来研究的重点和难点。

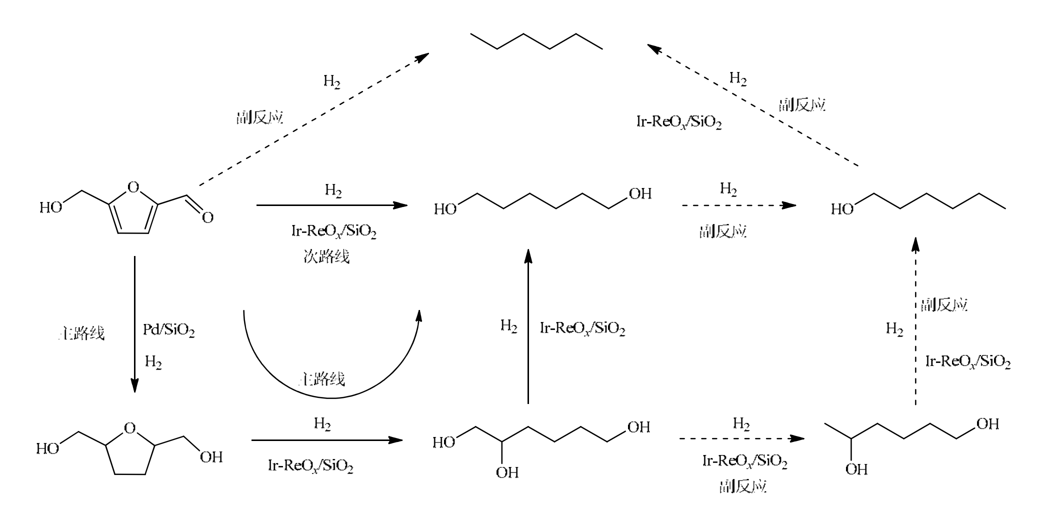



图 11.16　HMF 转化为 1, 6-己二醇的路线[279]

## 11.2　生物基羰基化合物转化为燃料

随着化石能源的消耗，可再生能源补充代替传统能源成为重要课题，因此将来源丰富、低成本、可再生的生物质资源转化成高密度碳氢燃料或者燃料添加剂的研究具有重要意义。

### 11.2.1　糠醛类化合物转化为燃料

糠醛和 HMF 是重要的生物质衍生化合物。糠醛的工业化生产于 1921 年由美国 Quaker Oats-Pepsico 公司实现[280]。目前糠醛的商业化生产过程主要是通过酸水解半纤维素生物质得到。在酸催化作用下，半纤维素首先解聚到木糖，进一步脱水得到糠醛。在双相反应体系中糠醛的选择性达到 90%。与糠醛的生产过程类似，HMF 是由纤维素水解为葡萄糖，进而脱水得到的，但是 HMF 的化学性质活泼，容易在水溶液中进一步降解为乙酰丙酸和甲酸，因此要尽量减

少反应体系中的水含量。通常糠醛和 HMF 的分离采用溶剂萃取法，所用有机溶剂包括甲基异丁基酮、四氢呋喃、丁醇等。最近，一个从纸浆的半纤维素溶液中同时生产糠醛和有机酸的高效经济工艺被报道[281]，使用该工艺糠醛的成本可以降低至 366 美元/t，这使得以糠醛为原料制备柴油或航空燃油在经济上可行。

1. 糠醛类化合物转化为直链烷烃

由于糠醛、HMF 只有 5～6 个碳原子，所以需要通过碳链增长反应，如羟醛缩合反应或烷基化等反应增长碳链，再经过一些加氢脱氧过程得到符合汽柴油和航空燃油范围内的烃类燃料。

图 11.17 是一种 HMF 或糠醛与丙酮反应制备高品质柴油燃料的催化过程[282]。以 HMF 为例，从 HMF 出发有三条反应路径可以分别得到 $C_9$、$C_{12}$ 和 $C_{15}$ 的液体燃料。路径一是 HMF 加氢得到 HMTHFA，随后自羟醛缩合得到 $C_{12}$ 醇，进一步加氢脱水得到 $C_{12}$ 烷烃。路径二是 HMF 与丙酮发生羟醛缩合得到 $C_9$ 中间体，接着加氢、加氢脱水得到 $C_9$ 烷烃。路径三是 HMF 与丙酮发生羟醛缩合，接着再与 HMF 缩合得到 $C_{15}$ 中间体，随后再加氢、加氢脱水得到 $C_{15}$ 烷烃。



图 11.17　HMF 到液体烷烃的反应路径[282]

图 11.18 是一种改进的糖类化合物转化为烷烃的工艺流程[283]。该流程的第一步是在一个两相反应器中，在 150℃，酸催化果糖脱水生成 HMF，果糖和盐酸存在于水相中，生成的 HMF 被萃取到有机相（THF）中，从而尽可能避免 HMF 在水中的降解。在水相中添加氯化钠能够提高此两相反应的催化性能，这是因为盐析作用提高 HMF 从水中萃取到有机相中的比例。所得到的含有 HMF 的有机相进入第二个两相反应器中，同时也引入丙酮，HMF 和丙酮在室温下与 NaOH 和 NaCl 的水溶液接触，在碱性作用下发生羟醛缩合，也可以使用碱性催化剂 Mg-Al-$O_x$。羟醛缩合反应可以得到一分子 HMF 和一分子丙酮的一级缩合产物（F-K），也能得到二级缩合产物（F-K-F），这些缩合产物存在于有机相中。通过调变这个过程中一级和二级缩合产物的比例，可以决定整个反应流程的最终产物组成。高度交联的缩合产物进入第三个反应器中进行加氢反应，如果不进行加氢会导致固形物的生成，以及后续脱水加氢步骤的严重压力下降。$Pd/Al_2O_3$ 能够有效将这些交联物种中 C═C 和 C═O 键加氢，而且催化剂能够稳定使用一个月。

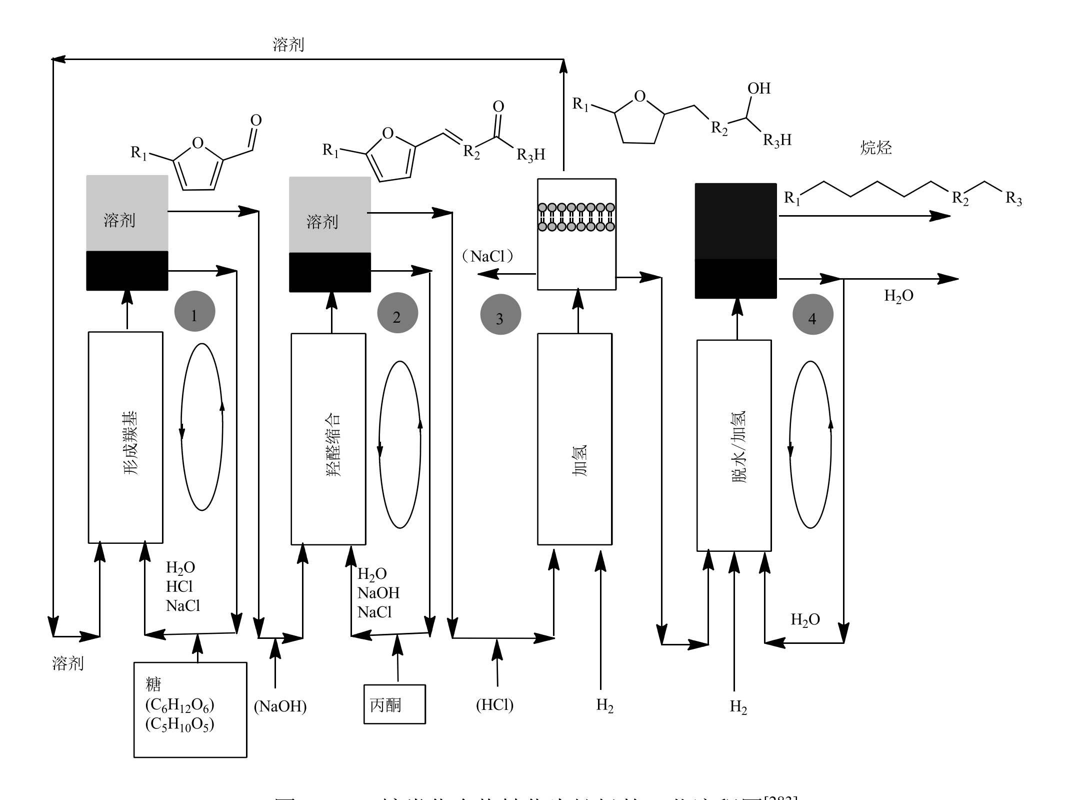



图 11.18　糖类化合物转化为烷烃的工艺流程图[283]

加氢反应的条件为 100～140℃和 2.5～5.2MPa。在加氢步骤之后，大部分溶

剂被旋转蒸发去除，残留的丙酮也在此时分离出去，但是残存的水没有去除，这是因为水的存在能够避免后续加氢脱氧步骤中在催化剂表面形成积炭物种。浓缩后的加氢产物在反应压力 5.2～6MPa，260℃条件下，在耐水稳定的双功能催化剂（含有酸性位点 $NbOPO_4$ 和金属位点 Pt）作用下转化成烷烃和水。与之前使用的 $SiO_2$-$Al_2O_3$ 载体相比，$NbOPO_4$ 作为酸性载体既不会失活也不会造成压降，其高活性可以无须使用正十六烷载流，并将空速从原先的 0.003～0.036$h^{-1}$ 提升到 0.15～0.79$h^{-1}$。整个工艺流程得到的产物包括气相、水相和液相烷烃产物。在 HMF-丙酮体系中，从果糖到 $C_7$～$C_{15}$ 的总碳收率为 58%～69%。

此工艺路线的原料均是纯净的模型化合物，与现实中生物质原料相差较远。为此，研究人员利用美国东北硬木树加工的废弃物，提取半纤维素，经糠醛制取 $C_{12}$ 和 $C_{13}$ 烷烃。实验中每千克木糖能制得 0.46kg 的烷烃燃料，收率达到 76%，估计成本是 2.06～4.39 美元/加仑[284]。

上述工艺还可以进行调整，通过改变反应条件，引入新的 C—C 偶联反应，如寡聚反应（迈克尔加成、自由基聚合）和环加成反应（DA 反应），使得最终产物从碳数低于 15 的直链烷烃调整为碳数高达 31 的直链、支链和环烷烃的混合物，可以用于替代现今的石油精制油[285]。以糠醛和丙酮（10∶3，质量比）计算，能够得到 55%产率的环烷烃。在羟醛缩合反应器中，高浓度 NaOH 导致的迈克尔加成反应在整个工艺中起重要作用，所产生的寡聚物作为亲二烯体能够在后续的加氢反应器中促进 DA 反应。这些环加成反应是热诱导的均相反应，亲二烯体化合物能够促进该反应，同时高压以及高空速的反应条件能够进一步增加反应程度。这个工艺需要使用多种类型的催化剂，包括金属、碱催化剂和酸催化剂，其中很多步骤用的是均相催化剂，因而亟须发展新一代的能够有效转化生物质资源到目标产物的固体多相催化剂。

固体多相催化剂的例子不多，比较有代表性是使用固体碱 MgO-$ZrO_2$、NaY 和 N 取代的 NaY（Nit-NaY）催化的糠醛与丙酮的羟醛缩合反应[286]。研究发现 Nit-NaY 的催化活性与 MgO-$ZrO_2$ 相当，远高于 NaY，说明低电负性的 N 取代分子筛中桥氧后增加了分子筛骨架的碱强度。MgO-$ZrO_2$ 上生成的二聚产物较多，而由于分子筛笼的尺寸限制，Nit-NaY 催化剂中生成的一聚产物为主，这些结果清晰地证明了 N 取代分子筛的择形效应。但是 Nit-NaY 催化剂在水-甲醇溶剂中容易流失骨架 N，导致失活，需要进一步研究碱性沸石的稳定性和选择性。而 MgO-$ZrO_2$ 中的 $Mg^{2+}$-$O^{2-}$和表面羟基是催化羟醛缩合的活性位，具有较好的循环稳定性。

糠醛制长链烷烃工艺条件要求比较苛刻，需要在 5.6～6MPa，200～300℃下进行，对设备要求比较高、耗能大。因此对工艺进行研究和改进的工作一直持续。例如，利用 Pt/$CoAlO_4$ 催化剂可以在一个相对温和的条件下实现从糠醛到辛烷的

过程[287]。催化剂在 130～150℃和 0.5～2MPa 条件下对糠醛和丙酮的一级缩合产物（F-A）进行开环加氢，得到 $C_8$ 二元醇产物，总产率 54%。利用二元醇中 C—O 键容易氢解的特点，在相对温和条件（温度 165～185℃，压力 2.5MPa）下将 $C_8$ 二元醇完全转化为辛烷。

2. 糠醛类化合物转化为支链烷烃

对于糠醛-丙酮路线，有两个缺点：一是羟醛缩合产物是固体，为了有较好的反应传质，必须加入有机溶剂；二是产物是直链烷烃，辛烷值较低且冰点高，例如，三癸烷的冰点是−5℃。甲基异丁基酮（MIBK）是丙酮自缩合及选择性加氢的产物，已经被用作萃取溶剂来提高木糖脱水到糠醛的选择性。从工艺集成角度来说，利用 MIBK 作为羰基化合物与糠醛反应更有利，而且 MIBK 的支链结构也有利于得到支链烷烃。例如，在无溶剂条件下 MIBK 和糠醛缩合高效得到 $C_{10}$ 和 $C_{11}$ 的支链烷烃[288]。所得到的支链烷烃具有较低的冰点，可以直接与航空燃料混合，无须再次异构。而采用 $Mn_2O_3$ 催化剂，催化糠醛和当归内酯的羟醛缩合，可以得到柴油和航空燃油范围的烷烃[289]。

此外，在双床反应器中，丙酮经过自缩合，接着加氢脱氧也能生成 $C_6$～$C_{15}$ 的支链烷烃，碳收率约 80%。在第一个反应床中，Pd/MgAl-HT 催化丙酮自缩合加氢得到 $C_6$～$C_{15}$ 的酮醇中间体；在第二个反应床中，$C_6$～$C_{15}$ 的酮醇中间体经历加氢脱氧得到 $C_6$～$C_{15}$ 的支链烷烃[290]。同样地，Pd-MgAl-HT 催化 MIBK 自缩合得到 $C_{12}$ 的酮醇中间体，随后 $Cu/SiO_2$ 催化其加氢脱氧得到 2, 4, 8-三甲基十二烷[291]。

上述研究中增长碳链的方法是利用碱催化的羟醛缩合反应。图 11.19 显示的是一种新的增长碳链的方法[292]，该方法用 72%硫酸催化糠醛和呋喃的羟烷基化-烷基化（HAA）反应，回流 1h 后，得到 76%产率的三呋喃基甲烷。

图 11.19　酸催化糠醛和丙酮的缩合反应路径[292]

2-甲基呋喃是糠醛选择性加氢的产物之一。研究发现，硫酸和对甲苯磺酸能够催化 2-甲基呋喃和一些生物质衍生醛类化合物（丁醛、HMF 和 5-甲基糠醛）的 HAA 反应[293]。而且 2-甲基呋喃比呋喃更有优势，因为惰性的甲基基团取代了一个活泼的$\alpha$-H，从而减少了副反应的发生（如过度烷基化）。使用 24%硫酸催化的 2-甲基呋喃的三聚反应，在 60℃，反应 16h 后得到 94%的产率。在第二步管式反应器中三聚产物被加氢脱氧，反应器的顶端温度为 120℃，反应器后半段温度 350℃，三聚产物加氢脱氧后得到 6-丁基十一烷（图 11.20，1d）。6-丁基十一烷具有良好的辛烷值（70.9）和倾点（−90℃）。

上述例子开创了一个新的 C—C 链增长的途径，实现了从木质纤维素衍生的平台化合物合成高质量的柴油或航空燃油，但是在真正应用此技术之前仍然有很多事情需要做。例如，硫酸和对甲苯磺酸对设备有腐蚀性，在 HAA 产物中残留的硫酸或对甲苯磺酸会毒化后续加氢和加氢脱氧反应中的催化剂。去除残留的硫酸和对甲苯磺酸会产生大量废水。根据绿色化学的原则，亟须开发高活性和稳定的固体酸催化剂来替代硫酸和对甲苯磺酸。

研究发现，Nafion-212 树脂在糠醛和 2-甲基呋喃 HAA 反应中有最好的催化效果，HAA 产物（图 11.20，1c）最高产率为 75%[294]。由于 Nafion-212 树脂的价格比较高，限制了其工业应用，取而代之的是一种更便宜的、高活性和高稳定性的木质素磺酸基树脂固体酸催化剂[295]。木质素磺酸盐是造纸工业亚硫酸盐纸浆工艺的副产品。将木质素磺酸钠和木质纤维素衍生的醛类进行酚醛缩合，所得产物质子化后得到木质素磺酸基树脂。在 2-甲基呋喃和糠醛的 HAA 反应中，以木质素磺酸钠和甲醛为原料制备的 LF 树脂的催化性能最好。与 Amberlyst 树脂相比，LF 树脂具有更高的活性、催化效率和稳定性。表征结果表明，LF 树脂特殊的化学结构决定了其具有较强的酸性，因而具有良好的催化活性。

在上述研究中从木质纤维素到油品分四步进行，每一步在单独的反应器中，烦琐的分离步骤带来较大能耗。科学家尝试在一个反应器中将两步或三步反应集成起来。利用固体碱负载的 Pd 催化剂能够将羟醛缩合和低温加氢步骤集成在一个反应器中进行。利用双功能的 $Pt/MgZrO_x$ 催化剂能够实现糠醛和丙酮一锅法羟醛缩合耦联加氢脱氧反应得到正辛烷和三癸烷[296]。还可在一个反应器中用 $Pd/WO_3$-$ZrO_2$ 完成木质纤维素的水解、脱水、羟醛缩合、加氢四步得到水溶性的 $C_5$～$C_{15}$ 的燃料前体[297]。但是由于催化类型不同，将碱催化的羟醛缩合与金属/酸催化的加氢脱氧集成到一起会导致烷烃的产率变低。由于糠醛与 2-甲基呋喃的 HAA 反应是酸催化的，将其与金属/酸催化的加氢脱氧反应集成到一起会更容易。例如，双功能 Pt/MCM-41 催化的丁醛和 2-甲基呋喃一步法生产 $C_{8+}$烷烃，但是获得的烷烃主要是直链的辛烷和壬烷，辛烷值较低，不适合作为燃料[298]。而使用 $Pd/NbOPO_4$ 双功能催化剂则实现了糠醛和 2-甲基呋喃转化为高级柴油烷烃的一锅

法过程[299]。$Pd/NbOPO_4$对 HAA 缩合和加氢脱氧步骤均具有很好的活性，因而将二者集合到一起后仍能得到 89%的烷烃产率。

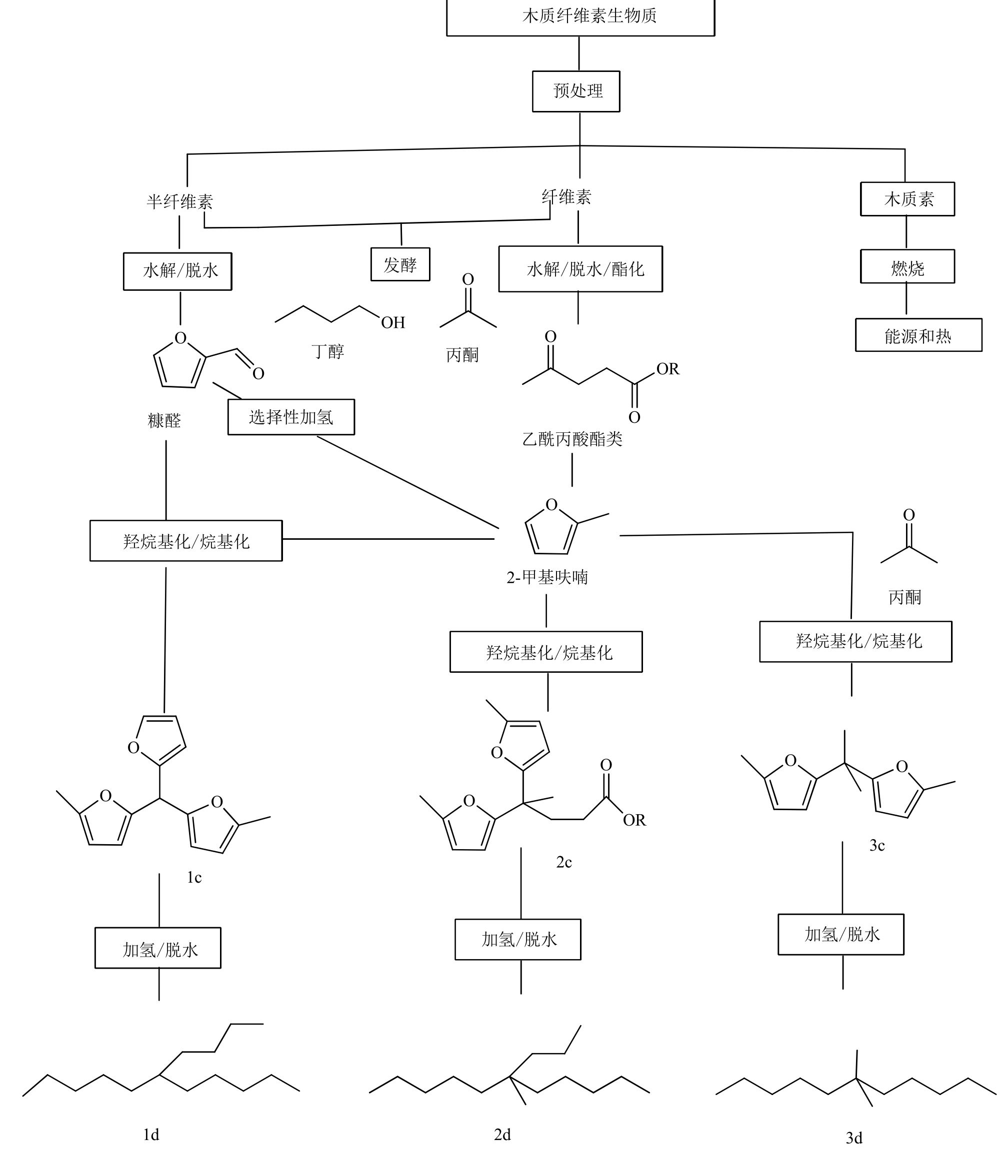



图 11.20　木质纤维素生物质经过 HAA/加氢/脱水反应得到烷烃的过程[294]

3. 糠醛类化合物转化为环烷烃

上述研究中关于可再生航空燃油的研究集中于直链或支链的烷烃。这些烷烃

的热稳定性高、燃烧效率高，但是密度低（约 0.76g/mL），需要与传统航空燃油混合使用才能满足需求。与链烷烃相比，环烷烃尤其是多环烷烃，由于存在较强的环应力，因而具有更高的密度和体积热值。

图 11.21 是以环戊酮为原料合成高密度航空燃油的路径[300,301]。环戊酮是糠醛选择性加氢的产物，环戊酮在镁铝水滑石作用下催化自缩合，随后在 $Pd/SiO_2$ 作用下加氢脱氧得到双环戊烷，总产率为 80%。双环戊烷具有高密度（0.866g/mL）和净燃烧热（42.6MJ/kg），因此可以用于高密度燃油或作为添加剂增加传统航空燃油的体积热值。另一个潜在用途是可以添加到生物柴油中增加其每升的里程。如图 11.21 所示，从环戊酮出发还可以合成更高密度（0.91g/mL）的三环戊烷。



图 11.21　环戊酮转化为三环戊酮的路径

此外，从双丙酮醇出发也可以合成出航空燃油范围的环烷烃，路径如图 11.22 所示[302]。丙酮是木质纤维素生物发酵（丙酮-丁醇-乙醇 ABE 工艺）生产丁醇的副产物，双丙酮醇由丙酮自缩合得到。图 11.22 所示过程的第一步是 Ru/C 催化的双丙酮醇加氢得到 2-甲基-2，4-戊二醇，接着经过酸性树脂催化的脱水/DA 加成得到 $C_{10}$ 和 $C_{12}$ 的环烷烯，经过加氢后得到 $C_{10}$ 和 $C_{12}$ 的支链环烷烃。所得液体具有高密度（0.83g/mL）和低冰点（56.5℃），因而可用作添加剂改善传统航空燃油的密度。



图 11.22　从双丙酮醇出发合成航空燃油[302]

总体而言，目前呋喃类以及酮类化合物制航空燃油的研究热点仍集中于探索新的底物范围及工艺集成。由糠醛制备运输燃料，必须经过加氢过程。糠醛分子含有两个双键、两个氧和一个呋喃环，不饱和度较高。根据方程测算，每吨糠醛完全转化为烷烃需要消耗约 125kg 的 $H_2$。如此大的用量不仅会带来氢气生产、管理、控制等一系列的问题，还大大地增加了成本。尽管糠醛生产已实现工业化，但生物质经糠醛途径制备烷烃的反应路线较长，反应步骤较多，影响产品收率。催化剂方面，以贵金属为主，价格高，仍需继续开发高催化活性、高稳定性的催化剂。

### 11.2.2 羧酸转化为燃料

1. 乳酸转化为燃料

乳酸的 $C_3$ 分子中有两个相邻的羟基和羧基官能团，可以转化为乙醛、丙烯酸、丙酸等。图 11.23 是乳酸经转化升级到油品的路线，该过程使用耐水稳定的 0.1% Pt/$Nb_2O_5$ 双功能催化剂在单管反应器中实现[303,304]。首先是乳酸脱氧得到两个中间体，一是通过 C—O 键氢解或者先脱水再加氢过程去除羟基基团将乳酸转化为丙酸；二是通过脱羰/脱羧反应将乳酸分子中的 C—C 键断裂形成乙醛。在铌酸存在的条件下，丙酸发生自缩合酮基化 C—C 偶联反应生成戊酮；乙醛则通过羟醛缩合 C—C 偶联得到丁酮。由于铌酸的酸性有利于乳酸脱羰生成乙醛，所以反应器中乙醛的含量比较高，C—C 偶联得到的丁酮和戊酮继续与乙醛发生羟醛缩合从而得到 $C_6$ 酮和 $C_7$ 酮。选用铌酸为载体是因为铌酸在富水环境中有足够的稳定性和催化脱水的酸性。$C_6$ 酮和 $C_7$ 酮在第二个反应器中经过 Ru/C 低温催化得到 $C_4$～$C_7$ 范围的液体醇的混合物，可以作为高能量密度的油品使用。

2. 乙酰丙酸转化为燃料

乙酰丙酸是高沸点、水溶性、生物质衍生的羧酸，在室温下是白色晶体。乙酰丙酸中含有两个官能团（—C═O 和—COOH），因而也具有丰富的反应多样性。乙酰丙酸可以由酸水解木质纤维素废弃物得到，生产工艺简单，成本较低，因而在 12 种生物质平台化合物中占据重要的地位。最有潜力的乙酰丙酸生产工艺是由 Biofine 公司提出的[305]，木质纤维素废弃物（废纸浆、城市废纸和农业残渣）和硫酸溶液一起进入反应器中，硫酸催化木质纤维素水解得到葡萄糖，葡萄糖进一步脱水和脱甲酸后得到乙酰丙酸。该过程的副产物（糠醛和甲酸）被浓缩分离收集，同时固形副产物胡敏素从乙酰丙酸溶液中分离作为可燃烧的废物。这个工艺生产乙酰丙酸的成本为 0.09～0.11 美元/kg[306]。目前在美国和欧洲有几个工厂每天可处理上吨级纤维素废弃物。

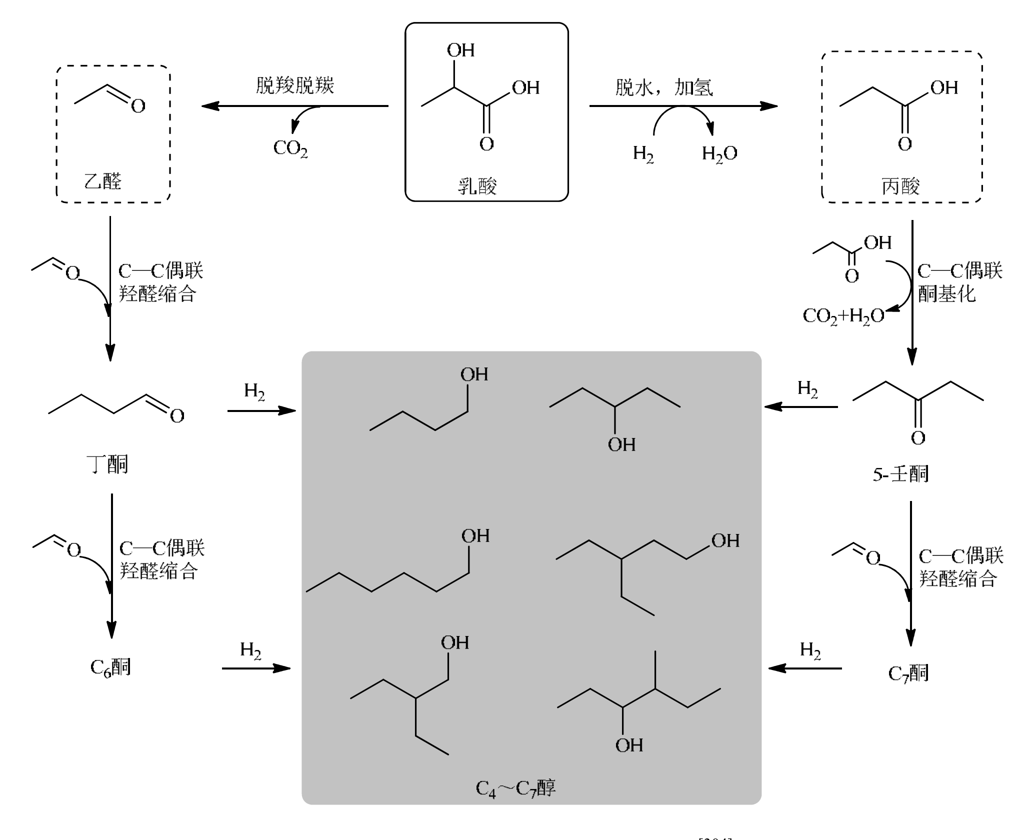



图 11.23　从乳酸出发得到燃料的路线[304]

如图 11.24 所示，乙酰丙酸能够转化为多种类型的生物基油品。多数转化路线涉及中间体 GVL 的形成。GVL 是水溶性且非常稳定的生物基衍生物，可以与汽油混合，或者作为聚合物和精细化学品的前体。近年来，乙酰丙酸加氢到 GVL 的过程受到广泛研究。最简单的路线是使用碳负载的贵金属催化剂[307,308]，在一定氢气压力下，150℃左右可以将乙酰丙酸几乎完全转化为 GVL。贵金属中 Ru 具有最好的催化活性，这是因为 Ru 对脂肪族的羰基化合物有很好的加氢活性，而且 Ru 在碳载体表面有良好的分散性。但是浸渍法制备的 Ru 催化剂，Ru 和载体之间没有较强的相互作用，在使用过程中 Ru 通常会流失，从而使得该类催化剂稳定性较差。

通过催化剂制备方法的研究可以得到稳定性好、分散性高的催化剂材料。典型的例子是以壳聚糖为可再生的碳氮源，利用分子水平的金属配位来分散稳定金属离子，采用多组分组装直接碳化法，制备出分散均匀、成分可控、原位自生的 Ru-Ni 双金属基有序介孔碳催化剂[309]。采用这种方法制备的催化剂在乙酰丙酸加

氢制备 GVL 反应中，单次反应 TON 值可达 59000 左右，催化剂表现出了很好的稳定性，重复使用 15 次后活性未见明显下降。

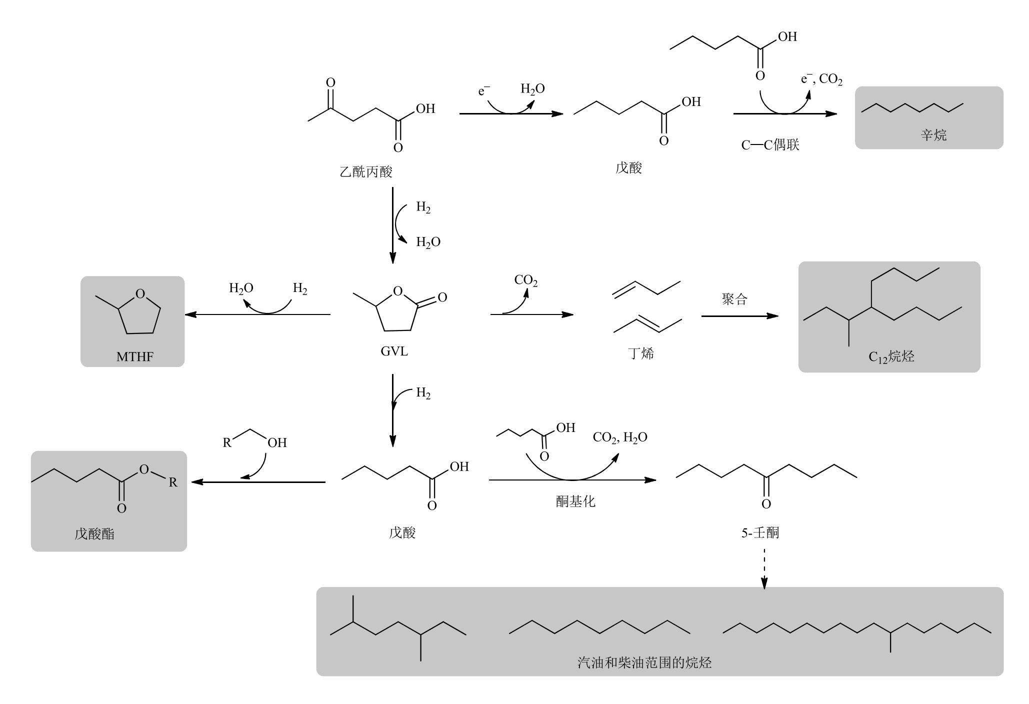



图 11.24　乙酰丙酸转化为油品的路线[304]

值得注意的是，在乙酰丙酸的生成过程中会生成等摩尔量的甲酸。利用甲酸易分解为 $CO_2$ 和氢气的特点，有研究者开发了以甲酸为氢源实现乙酰丙酸还原的过程。例如，可以使用负载在具有较多酸性位点 $ZrO_2$ 上的纳米金颗粒（1.2～2.5nm）作催化剂，以甲酸为氢源，在 150℃下反应 6h，GVL 产率达到 98%[310]。进一步研究还发展了非贵金属 Cu 催化此类反应[311]，并将此路线扩展到无需额外氢源生物质糖一锅法制备 GVL。当然此方法中需要加入硫酸实现糖的脱水，而 GVL 的产率被糖脱水过程所限制，通常只有 50%。

由于乙酰丙酸的工业生产涉及使用硫酸水溶液处理生物质原料，需要寻找一种催化剂能够有效转化乙酰丙酸和甲酸的硫酸水溶液到 GVL，无需中和步骤的前处理过程。一个有效的方法是在 Ru/C 中添加一定量的 Re 或 Sn，可以在一定程度上解决 Ru/C 对硫酸敏感的难题，催化剂能够稳定地将固体纤维素酸水解后的乙酰丙酸和甲酸的硫酸水溶液转化为 GVL[312]。

如图 11.24 所示，GVL 有多种途径转化为生物基油品。最直接的路径是转化为甲基四氢呋喃（MTHF）。在金属催化作用下 GVL 首先加氢得到 1, 4-戊二醇，

由于 1, 4-戊二醇容易发生脱水环化（$\Delta G = -73$kJ/mol），可得到产率为 83%的 MTHF。MTHF 是个憎水分子，能够以 60%（体积分数）比例与汽油混合，对发动机性能没有负面影响，而且可以使用现有的石油运输管道，不会有水污染管道，因而 MTHF 是美国能源部认定的 P 系列车用汽油组分之一。

另一个比较热门的路线是 GVL 到戊酸。这个过程使用金属-酸双功能催化剂，酸催化 GVL 开环到戊烯酸，随后加氢[313,314]。形成戊酸后减少了乙酰丙酸中氧含量，从而得到了一个较低反应性的中间体，有利于升级到更大的化合物。例如，使用 Pt/ZSM-5 催化剂将 GVL 加氢到戊酸，然后戊酸酯化得到戊酸酯（即戊酸基生物油品）。

乙酰丙酸到戊酸和戊酸乙酯可以通过 Ru 催化的路线实现，也可以采用非贵金属 Co 催化剂（Co@HZSM-5）[315]。催化过程以醇为溶剂，在一个反应器中实现乙酰丙酸先加氢到 GVL，GVL 加氢到戊酸，随后酯化得到戊酸酯，在釜式反应中 Co@HZSM-5 可稳定循环使用 8 次。在固定床连续反应中，发现催化剂由于积炭快速失活，通过加入钾助剂调节催化剂酸性（Brønsted 酸/Lewis 酸，强酸/弱酸），缓解积炭，可有效延长催化剂寿命[316]。

戊酸基生物油品与汽柴油相比具有类似的能量密度、极性和燃点，因而可用于传统的发动机。此类油品灵活性很高，通过调节烷基链的长度可使其适用于汽油或柴油发动机。此技术的主要缺点是需要依赖额外的醇用于酯化。

此外，由 GVL 制备的戊酸也可通过 $Pd/Nb_2O_5$ 和 $CeO_2$-$ZrO_2$ 催化剂酮基化生成 5-壬酮[317]。如图 11.24 所示，高产率的 $C_9$ 酮存在于有机层中，与水分离，可以升级为液态碳氢油品。5-壬酮可以被金属-酸双功能催化剂 $Pt/NbOPO_4$ 转化为正壬烷，具有较好的十六烷值、润滑性和浊点，可用作冬天里柴油的混合剂。此外，$C_9$ 酮加氢得到的 5-壬醇，经过 USY 脱水异构能够生成 $C_9$ 支链烯烃的混合物，加氢到烷烃后具有合适的分子量和结构，可用作汽油[318]。柴油发动机需要更长碳链的烷烃，用 Amberlyst 70 催化剂将 $C_9$ 烯烃寡聚得到 $C_{18}$ 烯烃[319]，这个过程能够将 GVL 一半的质量转化到 $C_{18}$ 烯烃中。

航空燃油需要更高的能量密度，以便在航空飞行器的储罐里存储大量的燃油，并且要有极低的浊点，以保证在高海拔温度下仍能操作使用。$C_9$～$C_{16}$ 范围的支链烷烃满足这些要求，因而从生物质出发制备 $C_9$～$C_{16}$ 支链烷烃的路线有重要价值。

从 GVL 水溶液到 $C_4$ 烯烃再到航空燃油的一个具体过程是在一定压力（3.6MPa）下，硅铝氧化物催化 GVL 经历脱羧得到丁烯和 $CO_2$ 的混合气，将此气流通过酸性催化剂（HZSM-5 或 Amberlyst）实现丁烯的寡聚得到一系列 $C_{12}$ 支链烯烃，加氢后适用于航空燃油[320]。这个技术最大限度地减少额外氢气的消耗，并且在较高压力下形成纯的 $CO_2$ 气流，可有效利用 $CO_2$ 捕捉技术以避免温室气体的排放，因此具有较高的经济性和环境优势。

电化学催化生物质脱氧到油品是另外一条路径，例如，乙酰丙酸经电化学方法转化到辛烷[321]。如图 11.24 所示，这个过程涉及电还原乙酰丙酸水溶液到戊酸，以及戊酸氧化 C—C 偶联得到辛烷。反应得到的辛烷能够立即从水介质中分离，而且电还原过程条件温和（室温、水溶液），电子替代了还原剂，废弃物很少。尽管这个工作仍有很多问题需要解决，如乙酰丙酸中杂质对电化学反应的影响以及需要设计更有效的电极，但是这个方法代表了一个有趣的方向，即将电子转移为可存储的生物燃油。

综上所述，经由乙酰丙酸制备液体燃料几乎都是通过 GVL 这一关键中间体经由 $C_4$ 途径（丁烯）或 $C_9$ 途径（5-壬酮）进行转化，因而高效低成本的 GVL 的制备与后分离工艺成为这一途径的重要制约因素。

### 11.2.3 展望

近年来，随着能源和资源的不断消耗以及社会公众对环境保护和人类可持续发展的日益关注，资源的高效利用和绿色化学化工技术上升为现代化学工业追求的目标。以 $C_1$～$C_4$ 的含碳小分子为代表的低碳化合物来源广泛，这部分低碳资源的有效利用需要从发展高效且环境友好的催化新技术的视角重新解读。低碳资源经历一系列化学转化最终得到大宗有机化工原料和精细化学品，是节约资源和创造更多财富的过程，而羰基化学又是实现这一过程的核心手段之一。不可否认，低碳资源高效转化的研究之路困难重重，高性能催化剂研发和新工艺新技术研究将是学术界及工业界共同努力的方向。

木质纤维素生物质作为唯一一种可再生的有机碳资源，高效转化木质纤维素及其平台化合物为高值化学品和燃料，对于降低目前化学品对化石资源的依赖以及丰富我国能源结构具有重要战略意义。从生物质衍生的羰基平台化合物出发，既可以通过选择性地加氢脱氧或加氢开环得到 $C_3$～$C_6$ 的二元醇；也可以通过羟醛缩合、羟烷基化/烷基化、酮基化、烯烃聚合等反应有效地构建新的 C—C 键，高选择性地制备出所需碳数范围的液体燃料，应用前景非常广阔。但是生物质基羰基平台化合物的高效催化转化仍面临严峻的挑战，如平台化合物的生产成本过高、催化反应途径冗长和催化剂易失活等。因此，高效低成本地获取羰基平台化合物分子，缩短工艺流程，构建催化活性高且寿命长的催化剂，以及开发反应集成工艺，是实现生物质羰基化合物转化为高值化学品和燃料规模化应用的关键。

# 参 考 文 献


[1] 宋河远，靳荣华，康美荣，等. 催化学报，2013，34：1035-1050.

[2] Masuda T，Murata K，Matsuda A. Bull Chem Soc Jpn，1986，59：1287-1289.

[3] Murata K，Matsuda A，Masuda T. Bull Chem Soc Jpn，1987，60：1957-1959.

[4] Tomotake Y，Matsuzaki T，Murayama K. J Organomet Chem，1987，320：239-247.

[5] Watanabe E，Murayama K，Hara Y，et al. J Chem Soc，Chem Commun，1986，3：227-228.

[6] Gresham W F. Preparation of polyfunctional compounds：2636046. 1948-10-16.

[7] 高占笙. 石油化工，1993，22：137-141.

[8] Susumu T，Kozo F，Keigo N，et al. Process for continuously preparing ethylene glycol：0046983A1. 1982-03-10.

[9] Susumu T，Kozo F，Keigo N，et al. Process for continuously preparing a diester of oxalic acid：4461909. 1984-07-24.

[10] Haruhiko M，Taizo U，Koichi H，et al. Process for producing ethylene glycol and/or glycolic acid ester，catalyst composition used therefor，and process for production thereof：4585890. 1986-04-29.

[11] 孟宪申. 化工技术经济，1996，53：1-4.

[12] Bartley W J，Charleston V W. Process for the preparation of ethylene glycol：4677234. 1987-06-30.

[13] 张艳梅，石自更. 化肥设计，2011，49：20-22，28.

[14] Carroll W E，Chan A S. Hydroformylation of formaldehyde with rhodium catalysts：4405814. 1983-09-20.

[15] Jacobson S E，Chueh C F. Process for the production of ethylene glycol through the hydroformylation of glycol aldehyde：4496781. 1985-01-29.

[16] 应卫勇，曹发海，房鼎业. 碳一化工主要产品生产技术. 北京：化学工业出版社，2004.

[17] 蔡启瑞，彭少逸，等. 碳一化学中的催化作用. 北京：化学工业出版社，1995.

[18] Kollar J. Production of ethylene glycol by reaction of methanol，an organic peroxide and formaldehyde：4337371. 1982-06-29.

[19] Scardigno S，Rivolta L，Caprara G，et al. Process for preparing glycolic acid and its polymers：4052452. 1977-10-04.

[20] 陈静，宋河远，夏春谷. 一种乙醇酸甲酯的制备方法：201110085387.1. 2011-04-02.

[21] 陈静，宋河远，靳荣华，等. 一种乙醇酸甲酯的制备方法：201210471614.9. 2012-11-20.

[22] 黄卫国，贺德华，刘金尧，等. 天然气化工，1997，22：35-39.

[23] Leupold E I，Arpe H J. Verfahren zur herstellung von glykolsaeureestern：2652072. 1978-05-24.

[24] Dieter F，Friedrich W. Verfahren zur herstellung von aethylenglykol：2715666A. 1978-10-12.

[25] Huang W G，He D H，Lin J Y，et al. Appl Catal A：Gen，2000，199：93-98.

[26] He D H，Huang W G，Lin J Y，et al. J Mol Catal A：Chem，1999，145：335-338.

[27] 杜碧林，于作龙，储伟，等. 天然气化工，1997，22：20-22.

[28] 陈栋梁，瞿美臻，白宇新，等. 石油与天然气化工，2002，31：55-60.

[29] Bruneau C，Dixneuf P H. J Mol Catal，1992，74：97-107.

[30] Aresta M. Carbon Dioxide as Chemical Feedstock. Weinheim：Wiley-VCH，2010.

[31] Hunt A J，Sin E H K，Marriott R，et al. ChemSusChem，2010，3：306-322.

[32] Sakakura T，Choi J C，Yasuda H. Chem Rev，2007，107：2365-2387.

[33] Fujita S，Arai M. J Jpn Petrol Inst，2005，48：67-75.

[34] 成卫国，孙剑，张军平，等. 化工进展，2014，33（7）：1740-1747.

[35] 川边一毅，村田一颜，古屋俊行. 乙二醇制备方法：1068865C. 2001-07-25.

[36] 张锁江，成卫国，孙剑，等. 一种以离子液体为催化剂进行环状碳酸酯水解的方法：101234948A. 2008-08-06.

[37] Doyo M，Kimizuka K，Kanbara Y. Process for the production of dialkyl carbonate：5489702. 1996-02-06.

[38] Duranleau R G，Niehedward C Y，Knifton J F. Process for production of ethylene glycol and dimethyl carbonate：4691041. 1987-09-01.

[39] Frevel L K，Gilpin J A. Carbonate synthesis from alkylene carbonates：3642858. 1972-02-15.

[40] Buysch H J，Krimm H，Rudolf H. Process for the preparation of dialkyl carbonates：4181676. 1980-01-01.

[41] Tojo M，Oonishi K. Process for continuous production of dialkyl carbonate and diol：6346638. 2002-02-12.

[42] Jiang Z Z，Lapierre R B，Santiesteban J G，et al. Process for co-production of dialkyl carbonate and alkanediol：6207850. 2001-03-27.

[43] 夏春谷，李臻. 功能化离子液体. 北京：化学工业出版社，2018.

[44] Deng Y Q，Peng J J. New J Chem，2001，25：639-641.

[45] Caló V，Nacci A，Monopoli A，et al. Org Lett，2002（4）：2561-2563.

[46] Park D W，Moon J Y，Yang J G，et al. Stud Surf Sci Catal，1998，114：403-406.

[47] Kawanami H，Sasaki A，Matsui K，et al. Chem Commun，2003，39：896-897.

[48] Kawanami H，Garcia H. Chem Rev，2003，103：4307-4366.

[49] Anthony J L，Maginn E J，Brennecke J F. J Phys Chem B，2002，106：7315-7320.

[50] Kim H S，Kim J J，Kim H，et al. J Catal，2003，220：44-46.

[51] Sun J M，Fujita S I，Zhao F Y，et al. Green Chem，2004，6：613-616.

[52] Li F W，Xiao L F，Xia C G，et al. Tetrahedron Lett，2004，45：8307-8310.

[53] 夏春谷，李福伟，肖林飞，等. 环状碳酸酯的合成方法：200310121060.0. 2006-09-20.

[54] 夏春谷，肖林飞，李福伟. 二氧化碳和环氧化合物通过环加成反应合成环状碳酸酯的方法：200410011634.3. 2008-08-13.

[55] 张锁江，孙剑，成卫国，等. 一种负载型羟基离子液体制备环状碳酸酯的方法：101239965B. 2012-06-27.

[56] 张锁江，任俊毅，成卫国，等. 一种固载离子液体催化剂催化合成环状碳酸酯的方法：101318949B. 2012-05-23.

[57] Sun J，Cheng W G，Fan W，et al. Catal Today，2009，148：361-367.

[58] 任俊毅，王少君，成卫国，等. 化工学报，2009，60：1471-1476.

[59] Slaugh L H，Weider P R. Process for making 3-hydroxypropanal and 1, 3-propanediol：5256827. 1993-10-26.

[60] Powell J B，Slaugh L H，Forschner T C，et al. Cobalt-catalyzed process for preparing 1, 3-propanidiol：5777182. 1998-07-07.

[61] 刘建华，陈静，夏春谷. 石油化工，2010，39：1189-1197.

[62] Powell J B，Slaugh L H，Forschner T C，et al. Process for preparing 1, 3-propanediol：5463145. 1995-10-31.

[63] Powell J B，Pledger W R，Matzakos A N，et al. Process for preparation of 1, 3-propanediol via hydrogenation of 3-hydroxypropanal：5786524. 1998-07-28.

[64] Arhancet J P，Himelfarb P，Powell J B，et al. Catalyst and process for preparing 1, 3-propanediol：6342464B1.

2002-01-29.

[65] 周昱，姚洁，王公应. 天然气化工，2006，31：66-72.

[66] 刘银乾，段启伟. 合成纤维工业，2002，25：42-45.

[67] 吕顺丰，王世亮，彭斌，等. 制备3-羟基丙醛和1, 3-丙二醇的方法：1690033. 2007-04-18.

[68] Powell J B，Slaugh L H，Forschner T C，et al. Cobalt-catalyzed process for preparing 1, 3-propanediol using a lipophilic bidentate phosphine promotor：5545766. 1996-08-13.

[69] Weider P R，Powell J B，Slaugh L H，et al. Cobalt-catalyzed process for preparing 1, 3-propanediol using a lipophilic phosphine oxide promoter：5563302. 1996-10-08.

[70] 孟翠敏，田华. 天津化工，2008，22：48-50.

[71] Powell J B，Slaugh L H，Forschner T C，et al. Process for preparing 1, 3-propanediol：5463144. 1995-10-31.

[72] Slaugh L H，Powell J B，Forschner T C，et al. Cobalt-catalyzed process for preparing 1, 3-propanediol using a lipophilic quaternary arsonium salt promoter：5545765. 1996-08-13.

[73] Powell J B，Slaugh L H，Forschner T C，et al. Cobalt-catalyzed process for preparing 1, 3-propanediol using a lipophilic tertiary amine promoter：5585528. 1996-12-17.

[74] Semple T C，Powell J B，Slaugh L H，et al. Cobalt-catalyzed process for preparing 1, 3-propanediol using a lipophilic dihydroxyarene promoter：5576471. 1996-11-19.

[75] Slaugh L H，Powell J B，Forschner T C，et al. Process for preparing 1, 3-propanediol：5463146. 1995-10-31.

[76] 常瑜，刘春杰，刘宝生，等. 天然气化工，2010，35（5）：67-70.

[77] Han Y Z. Cobalt-catalyzed process for preparing 1, 3-propanediol：6376724. 2002-04-23.

[78] Han Y Z. Cobalt-catalyzed process for preparing 1, 3-propanediol：6323374. 2001-11-27.

[79] Kniftion J F，James T G，Allen K D，et al. One-step production of 1, 3-propanediol from ethylene oxide and syngas with a catalyst with a *N*-heterocyclic ligand：6586643B2. 2003-07-01.

[80] 艾伦 K D，詹姆斯 T G，尼夫顿 J F，等. 利用有*N*-杂环配体的催化剂由环氧乙烷和合成气一步生产1, 3-丙二醇：1551801A. 2004-12-01.

[81] Kniftion J F，James T G，Slaugh L H，et al. One-step production of 1, 3-propanediol from ethylene oxide and syngas with a cobalt-iron catalyst：7538061. 2009-05-26.

[82] Powell J B，Weider P R，Kniftion J F，et al. Synthesis of aliphatic 1, 3-diols utilizing reduced ligand concentration and water extraction：7115540B2. 2006-10-03.

[83] Murphy M A，Smith B L，Aguilo A，et al. Process for making 1, 3-diols from epoxides：4935554. 1990-06-19.

[84] Briggs J R，Mather J M，Harrison A M. Catalysts and processes useful in producing 1, 3-diols and/or 3-hydroxyldehydes：5210318. 1993-05-11.

[85] Murphy M A. Process for making 1, 3-diols from epoxides：4873379. 1989-10-10.

[86] Murph M A，Smith B L，Aguilo A，et al. Process for making 1, 3-diols from epoxides：4873378. 1989-10-10.

[87] Tau K D. Process for making 1, 3-diols from epoxides：5053562. 1991-10-01.

[88] Briggs J R，Mather J M，Harrison A M. Catalysts for producing 1, 3-diols and/or 3-hydroxyaldehydes，and processes for making and using same：5030766. 1991-07-09.

[89] Briggs J R，Mather J M，Harrison A M. Catalysts for producing 1, 3-diols and/or 3-hydroxyaldehydes，and processes for making and using same：5225387. 1993-07-06.

[90] Briggs J R，Mather J M，Harrison A M. Catalysts and processes useful in producing 1, 3-diols and/or 3-hydroxyaldehydes：5449653. 1995-09-12.

[91] Eisenmann J，Yamartino R，Howard J. J Org Chem，1961，26：2102-2104.

[92] McClure J D，Fisher R F. Hydracrylate ester production：3260738. 1966-07-12.
[93] Forschner T C，Weider P R，Slaugh L H，et al. Process for preparing 1, 3-propanediol from methyl 3-hydroxypropionate：6191321B1. 2001-02-20.
[94] Kim H S，Bae J Y，Lee J S，et al. Appl Catal A：Gen，2006，301：75-78.
[95] 陈静，崔芳，刘建华，等. 3-羟基丙酸酯和 1, 3-丙二醇的制备方法：101020635A. 2007-08-22.
[96] Noriyuki Y，Satoru K，Makoto Y，et al. Appl Catal A：Gen，2001，221：253-265.
[97] 王玉和，贺德华，徐柏庆. 化学进展，2003，15：215-221.
[98] Celanese. Improvements in or relating to the manufacture of oxygencontaining carbon compounds：283989. 1928-01-20.
[99] Celanese. Improvements in or relating to the production of oxygenated organic compounds：317867. 1929-08-22.
[100] Celanese. Improvements in or relating to the production of organic compounds containing oxygen：343947. 1931-02-23.
[101] Celanese. Manufacture of aliphatic acids and esters：1864643. 1932-06-28.
[102] DuPont. Organic acid synthesis：2135448. 1938-11-01.
[103] DuPont. Process of preparing aliphatic esters：2135449. 1938-11-01.
[104] DuPont. Preparation and recovery of aliphatic esters：2135450. 1938-11-01.
[105] DuPont. Organic acid synthesis：2135451. 1938-11-01.
[106] DuPont. Synthesis of aliphatic organic acids and esters：2135452. 1938-11-01.
[107] DuPont. Preparation of carboxylic acids：2010402. 1935-08-06.
[108] DuPont. Preparation of organic acids：2019754. 1935-11-05.
[109] DuPont. Process for the preparation of organic acids：2025676. 1935-12-24.
[110] DuPont. Process for the preparation of organic acids：2039722. 1936-05-05.
[111] DuPont. Preparation of organic acids：2021127. 1935-11-19.
[112] 王洪记，王修平，陈建利. 四川化工与腐蚀控制，2001，4：34-37.
[113] 章小林，吕小婉，李耀会，等. 精细石油化工进展，2004，5：39-41.
[114] 史密斯 布雷德 L，波尔托伦色 G，阿道夫艾格伊洛，等. 改进的甲醇羰基化过程：85101460A. 1986-08-27.
[115] Smith B L，Torrence G P，Aguiló A，et al. Methanol carbonylation process：5001259. 1991-03-19.
[116] Smith B L，Torrence G P，Aguiló A，et al. Methanol carbonylation process：5144068. 1992-09-01.
[117] 宗言恭. 化工技术经济，1998，16：14-16.
[118] Minami T，Shimokawa K，Hamato K，et al. Supported rhodium catalyst，method of preparing same and process of producing acetic acid by methanol carbonylation using same：5364963. 1994-11-15.
[119] 奥比尼 S D，库帕 J B，华生 D J，等. 乙酸的生产方法：1085540 A. 1994-04-20.
[120] Glennh J S，Derrick J W. Catal Today，2000，58：293-307.
[121] Howard M J，Jones M D. Carbonylation process：6127574. 2000-10-03.
[122] 李涛. 化工进展，2008，27：264-268.
[123] 魏文德. 有机化工原料大全：第 2 卷. 北京：化学工业出版社，1989.
[124]《化工百科全书》编辑委员会. 化工百科全书：第 1 卷. 北京：化学工业出版社，1997.
[125] Kantam M L，Reddy N P，Choudary B M. Synth Commun，1990，20：26-31.
[126] 卫涛涛，喻宗沅. 合成化学，1997，5：389-393.
[127] 喻宗沅，向晖，吕士杰. 羰基化合成丙二酸二乙酯的方法：93121387.8. 1995-07-05.
[128] 喻宗沅，向晖，袁华. 有机化学，1995，15：516-519.

[129] 谢荣锦，刘泺，王丽华. 高校化学工程学报，2002，16：194-197.
[130] 鲁亚琳，宋伟红. 南京理工大学学报，2004，28：658-662.
[131] 曹禺，黎耀忠. 四川大学学报：自然科学版，2003，40：330-333.
[132] Tukunage M K. Production of malonic acid esters：632255247. 1988-10-21.
[133] Itatani H，Kashime M，Suehiro T. Process for preparing diesters of malonic acid：4539423. 1985-09-03.
[134] 陈静，王刚. 化学与粘合，2001，2：68-69.
[135] 香俊，薛叙明. 精细石油化工进展，2005，6：42-43.
[136] 王升文，李继忠. 工业催化，2007，15：44-46.
[137] Kogyokk O Y. マロン酸エステル類の製造法：昭 63-255247. 1988-10-21.
[138] Dynamit Nobel. Verfahren zur herstellung von malonsaeuredialkylestern：2359963. 1975-06-05.
[139] Dynamit Nobel. Dialkyl malonates prepn from alkyl haloacetates-and carbon monoxide，using cobalt catalyst and alkali（ne earth）metal alcoholate：2524389. 1976-12-16.
[140] Dynamit Nobel. Verfahren und vorrichtung zur durchfuehrung von carbonylierungsreaktionen：2553931. 1977-06-08.
[141] 燕远勇，王艳华，金子林. 天然气化工，1993，18（6）：44-47.
[142] 卫涛涛，喻宗沅. 合成化学，1997，5：389-393.
[143] 谢荣锦，刘泺，王丽华. 高校化学工程学报，2002，16：194-197.
[144] 蒋文杰，莫婉玲，贾永梅，等. 高等学校化学学报，2012，33：373-377.
[145] Choudary B M，Reddy N P，Ashok B. Appl Catal，1987，32：357-359.
[146] Zheng W Z，Wan W，Ding F J，et al. Chin Chem Lett，1998，9：345-346.
[147] Song W H，Jiang X Z. Chin Chem Lett，2000，11：1035-1036.
[148] 宋伟红，姜玄珍，吴墨，等. 高校化学工程学报，2002，16：38-41.
[149] 徐德仁，刘艳东. 化工技术经济，2005，23：16-19.
[150] 马古彪. 化工新型材料，1997，92：31-34.
[151] MMA from ethylene via propionic acid，propionaldehyde，or methyl propionate（methacrylic acid and esters）. Process Economics Program Report No.11D. Menlo Park，California：SRI International，1993：28-43.
[152] 梁西良，王素漪，徐虹. 化学与黏合，2005，27：57-60.
[153] Gogate M R，Spivery J J，Zoeller J R. Catal Today，1997，36：243-245.
[154] Spivey J J，Gogate M R，Zoeller J R，et al. Preparation of alpha，beta-unsaturated carboxylic acids and anhydrides：5710328. 1998-01-20.
[155] Spivey J J，Gogate M R，Zoeller J R，et al. Ind Eng Chem Res，1997，36：4600-4608.
[156] 王延吉. 有机化工原料. 北京：化学工业出版社，2004.
[157] 程铸生. 精细化学品化学. 上海：华东理工大学出版社，2003.
[158] 蒋登高. 精细有机合成反应及工艺. 北京：化学工业出版社，2002.
[159] 赵德丰. 化工品合成化学与应用. 北京：化学工业出版社，2001.
[160] 梁凤凯，舒均杰. 有机化工生产技术. 北京：化学工业出版社，2003.
[161] 张华温. 齐鲁石油化工，1984，6：32-36.
[162] 彭建林. 化工科技市场，2005，4：1-8.
[163] 潘行高. 化工设计，1996，4：1-6.
[164] 小野田武. 触媒（日），1981，23：9-14.
[165] 陈重. 石油化工，1982，11：806-809.

[166] 吉林化学工业公司研究院. 丁醛及其工业衍生物. 北京：化学工业出版社，1993.
[167] 化学工业部情报所. 国内精细化工手册. 北京：化学工业出版社，2002.
[168] Andrew B J，Edwin H G. Process：02096848. 2002-12-05.
[169] 石油化学工业部科技情报研究所. 有机化工科技资料. 1978-02.
[170] 杨为民. 化工进展，2015，34（1）：1-9.
[171] 王俐. 现代化工，2002，22：53-58.
[172] Tudor R. Platinum Metals Rev，2007，51：116-126.
[173] Tudor R. Platinum Metals Rev，2007，51，4：164-171.
[174] 钱伯章. 精细化工原料及中间体，2011，9：14-20.
[175] 巴曼 H，格列博 W，黑曼斯 P，等. 癸醇混合物及其制得的邻苯二甲酸酯和它们作增塑剂的用途：1077447A. 1993-10-20.
[176] Wolfgang A，Rocco P. Two-stage hydroformylation：2005009934. 2005-02-03.
[177] Marcus S，Frank P. Method for the hydroformylation of olefins：2008065171. 2008-06-05.
[178] 福兰德 M，马科维特茨 T，阿勒斯 W，等. 连续制备醛的方法：200480031210.1. 2004-10-14.
[179] 李晨，郭郧，费家明，等. 工业催化，2010（增刊）：13-15.
[180] Billing E，Abatjoglou A G，Bryant D R. Transition metal complex catalyzed processes：4668651. 1987-05-26.
[181] 郭浩然，朱丽琴，包天舒，等. 混合丁烯氢甲酰化的两段反应方法：101293818B. 2007-04-28.
[182] 颜文革. 内蒙古石油化工，2012，20：11-13.
[183] Chen H. Catal Lett，2012，142：238-242.
[184] 陈革新. 现代化工，2010，S1：11-14.
[185] 丁奎岭，王晓明，韩召斌，等. 手性芳香螺缩酮骨架双膦配体及其制备方法和应用：201210253896. 2012-07-20.
[186] 丁奎岭，彭新高，王正，等. 一类双膦配体在烯烃氢甲酰化反应中的应用：201010023022. 2010-01-20.
[187] Jia X F，Wang Z，Xia C G，et al. Chem Eur J，2012，18：15288-15295.
[188] Jia X F，Wang Z，Xia C G，et al. Catal Sci Technol，2013，3：1901-1904.
[189] 德本堂. 增塑剂，2005，4：16-22.
[190] Godwin A D. 塑料助剂，2009，2：10-15.
[191] 郭浩然，朱丽琴. 石油化工技术经济，2006，6：20-25.
[192] 郭浩然. 塑料助剂，2006，6：36-39.
[193] 孙陆晶，任宪梅，吴华. 石油化工技术经济，2012，28：22-25.
[194] 付玉川，陈翠翠. 山西化工，2017，172：27-37.
[195] 李晓姝，高大成，王领民，等. 当代化工，2017，46：1659-1662.
[196] Broadbent H S，Campbell G C，Bartley W J，et al. J Org Chem，1959，24：1847-1854.
[197] Adkins H，Billica H R. J Am Chem Soc，1948，70：3118-3120.
[198] Cortright R D，Sanchez-Castillo M，Dumesic J A. Appl Catal B：Environ，2002，39：353-359.
[199] Kasinathan P，Yoon J W，Hwang D W，et al. Appl Catal A：Gen，2013，451：236-242.
[200] Huang L，Zhu Y L，Zheng H Y，et al. Appl Catal A：Gen，2008，349：204-211.
[201] Zhang Z，Jackson J E，Miller D J. Appl Catal A：Gen，2001，219：89-98.
[202] Primo A，Concepcion P，Corma A. Chem Commun，2011，47：3613-3615.
[203] Takeda Y，Nakagawa Y，Tomishige K. Catal Sci Tech，2012，2：2221-2223.
[204] Manyar H G，Paun C，Pilus R，et al. Chem Commun，2010，46：6279-6281.
[205] Tamura M，Tamura R，Takeda Y，et al. Chem Commun，2014，50：6656-6659.

[206] Yasuyuki T，Tomohiro S，Hideo W，et al. ChemSusChem，2015，8：1170-1178.
[207] Liu K T，Huang X M，Pidko E A，et al. ChemCatChem，2018，10：810-817.
[208] Luo G，Yan S，Qiao M，et al. Appl Catal A：Gen，2004，275：95-102.
[209] Luo G，Yan S，Qiao M，et al. J Mol Catal A：Chem，2005，230：69-77.
[210] Luo G，Yan S，Qiao M，et al. Appl Catal A：Gen，2007，332：79-88.
[211] Carnahan J E，Ford T A，Gresham W F. J Am Chem Soc，1955，77：3766-3768.
[212] Deshpande R M，Buwa V V，Rode C V，et al. Catal Commun，2002，3：269-274.
[213] Luque R，Clark J H，Yoshida K，et al. Chem Commun，2009，35：5305-5307.
[214] Liu X R，Wang X C，Xu G Q，et al. J Mater Chem A，2015，3：23560-23569.
[215] Takeda Y，Tamura M，Nakagawa Y，et al. Catal Sci Tech，2016，6：5668-5683.
[216] Ly B K，Minh D P，Pinel C，et al. Top Catal，2012，55：466-473.
[217] Kobayashi K，Ichiki T，Suzuki S. Preparation of 1，4-butanediol by catalytic hydrogenation of maleate or succinate ester：07285898. 1995-10-31.
[218] Ding G，Zhu Y，Zheng H，et al. J Chem Tech Biotech，2011，86：231-237.
[219] Kouba J K，Zletz A. Hydrogenation using copper aluminum borate catalyst：4613707. 1986-09-23.
[220] Kang K H，Hong U G，Jun J O，et al. J Mol Catal A：Chem，2014，395：234-242.
[221] de Thomas W T P D. Hydrogenation catalyst and process for preparing the catalyst：4797382. 1989-10-10.
[222] Cawse J N，Johnson N E，Whitaker M T. Hydrogenation of lactones to glycols：4652685. 1987-03-24.
[223] Fuchigami T，Wakasa N，Iwai N. Preparation of 1，4-butanediol from $\gamma$-butyrolactone：07082189. 1995-03-28.
[224] Christian J R V，Brown H D，Hixon R M. J Am Chem Soc，1947，69：1961-1963.
[225] Du X L，Bi Q Y，Liu Y M，et al. Green Chem，2012，14：935-939.
[226] Wu J，Gao G，Sun P，et al. ACS Catal，2017，7：7890-7901.
[227] Ren D，Wan X，Jin F，et al. Green Chem，2016，18：5999-6003.
[228] Yang Y，Xu X，Zou W，et al. Catal Commun，2016，76：50-53.
[229] Wang Z，Li G，Liu X，et al. Catal Commun，2014，43：38-41.
[230] Li M，Li G，Li N，et al. Chem Commun，2014，50：1414-1416.
[231] Louis C D，Bao-Khanh L，Doan-Pham M，et al. ChemSusChem，2013，6：2388-2395.
[232] Spanjers C S，Schneiderman D K，Wang J Z，et al. ChemCatChem，2016，8：3031-3035.
[233] Liu X，Wang X，Liu Q，et al. Catal Today，2016，274：88-93.
[234] Yue H，Zhao Y，Ma X，et al. Chem Soc Rev，2012，41：4218-4244.
[235] Pang J，Zheng M，Sun R，et al. Green Chem，2016，18：342-359.
[236] Huber G W，Iborra S，Corma A. Chem Rev，2006，106：4044-4098.
[237] Anastas P，Eghbali N. Chem Soc Rev，2010，39：301-312.
[238] Zheng M，Pang J，Sun R，et al. ACS Catal，2017，7：1939-1954.
[239] Andrews M A，Klaeren S A. J Am Chem Soc，1989，111：4131-4133.
[240] Zhou L K，Wang A Q，Li C Z，et al. ChemSusChem，2012，5：932-938.
[241] Zheng M Y，Wang A Q，Ji N，et al. ChemSusChem，2010，3：63-66.
[242] Yue L，Chen L，Haichao L. Angew Chem，2012，124：3303-3307.
[243] Irina D，Regina P. ChemSusChem，2016，9：547-561.
[244] Ji N，Zhang T，Zheng M，et al. Catal Today，2009，147：77-85.
[245] Ji N，Zheng M Y，Wang A Q，et al. ChemSusChem，2012，5：939-944.

[246] Ji N，Zhang T，Zheng M Y，et al. Angew Chem，2008，120：8638-8641.
[247] Zhang Y，Wang A，Zhang T. Chem Commun，2010，46：862-864.
[248] Zheng M Y，Wang A Q，Ji N，et al. ChemSusChem，2010，3：63-66.
[249] Deng T，Liu H. Green Chem，2013，15：116-124.
[250] Tai Z J，Zhang J Y，Wang A Q，et al. Chem Commun，2012，48：7052-7054.
[251] Tai Z J，Zhang J Y，Wang A Q，et al. ChemSusChem，2013，6：652-658.
[252] Zhao G，Zheng M，Zhang J，et al. Ind Eng Chem Res，2013，52：9566-9572.
[253] Sohounloue D K，Montassier C，Barbier J. Catal Lett，1983，22：391-397.
[254] Wang K Y，Hawley M C，Furney T D. Ind Eng Chem Res，1995，34：3766-3770.
[255] Sasaki M，Goto K，Tajima K，et al. Green Chem，2002，4：285-287.
[256] Nguyen H，Nikolakis V，Vlachos D G. ACS Catal，2016，6：1497-1504.
[257] Wang Y，Deng W，Wang B，et al. Nat Commun，2013，4：2141.
[258] Xu G，Wang A，Pang J，et al. Appl Catal A：Gen，2015，502：65-70.
[259] Pang J，Zheng M，Sun R，et al. Bioresour Technol，2015，175：424-429.
[260] Zhao G，Zheng M，Wang A，et al. Chin J Catal，2010，31：928-932.
[261] Ooms R，Dusselier M，Geboers J A，et al. Green Chem，2014，16：695-707.
[262] Levy R B，Boudart M. Science，1973，181：547.
[263] Wang A，Zhang T. Acc Chem Res，2013，46：1377-1386.
[264] Zheng M，Pang J，Wang A，et al. Chin J Catal，2014，35：602-613.
[265] Liu C，Zhang C，Sun S，et al. ACS Catal，2015，5：4612-4623.
[266] Liu C，Zhang C，Hao S，et al. Catal Today，2016，261：116-127.
[267] Xiao Z，Jin S，Pang M，et al. Green Chem，2013，15：891-895.
[268] Rai N，Caratzoulas S，Vlachos D G. ACS Catal，2013，3：2294-2298.
[269] Sun R，Wang T，Zheng M，et al. ACS Catal，2015，5：874-883.
[270] 关江龙，孙绍辉，孙培勤，等. 可再生能源，2013，31：75-81.
[271] Koso S，Furikado I，Shimao A，et al. Chem Commun，2009，15：2035-2037.
[272] Koso S，Ueda N，Shinmi Y，et al. J Catal，2009，267：89-92.
[273] Koso S，Watanabe H，Okumura K，et al. Appl Catal B：Environ，2012，111-112：27-37.
[274] Tomishige K，Nakagawa Y，Tamura M. Green Chem，2017，19：2876-2924.
[275] Chia M，Pagán-Torres Y J，Hibbitts D，et al. J Am Chem Soc，2011，133：12675-12689.
[276] 丁璟，赵俊琦，程时标，等. 化工进展，2015，34：4209-4213.
[277] Xu W，Wang H，Liu X，et al. Chem Commun，2011，47：3924-3926.
[278] Jaya T，Hemant C，Shun N，et al. ChemSusChem，2014，7：96-100.
[279] Xiao B，Zheng M，Li X，et al. Green Chem，2016，18：2175-2184.
[280] Zeitsch K J. The Chemistry and Technology of Furfural and its Many Byproducts. Amsterdam：Elsevier，2000.
[281] Xing R，Qi W，Huber G W. Energy Environ Sci，2011，4：2193.
[282] Huber G W，Chheda J N，Barrett C J，et al. Science，2005，308：1446-1450.
[283] West R M，Liu Z Y，Peter M，et al. ChemSusChem，2008，1：417-424.
[284] Xing R，Subrahmanyam A V，Olcay H，et al. Green Chem，2010，12：1933.
[285] Olcay H，Subrahmanyam A V，Xing R，et al. Energy Environ Sci，2013，6：205-216.
[286] Shen W，Tompsett G A，Hammond K D，et al. Appl Catal A：Gen，2011，392：57-68.

[287] Xu W J，Xia Q N，Zhang Y，et al. ChemSusChem，2011，4：1758-1761.
[288] Yang J，Li N，Li G，et al. ChemSusChem，2013，6：1149-1152.
[289] Xu J，Li N，Yang X，et al. ACS Catal，2017，7：5880-5886.
[290] Sheng X，Li N，Li G，et al. Green Chem，2016，18：3707-3711.
[291] Sheng X，Li N，Li G，et al. ChemSusChem，2017，10：825-829.
[292] Subrahmanyam A V，Thayumanavan S，Huber G W. ChemSusChem，2010，3：1158-1161.
[293] Corma A，de la Torre O，Renz M，et al. Angew Chem Int Ed，2011，50：2375-2378.
[294] Li G，Li N，Wang Z，et al. ChemSusChem，2012，5：1958-1966.
[295] Li S，Li N，Li G，et al. Green Chem，2015，17：3644-3652.
[296] Laura F，Eva D，Salvador O. ChemSusChem，2014，7：2816-2820.
[297] Dedsuksophon W，Faungnawakij K，Champreda V，et al. Bioresour Technol，2011，102：2040-2046.
[298] Wen C，Barrow E，Hattrick-Simpers J，et al. Phys Chem Chem Phys，2014，16：3047-3054.
[299] Xia Q，Xia Y，Xi J，et al. ChemSusChem，2017，10：747-753.
[300] Yang Y，Du Z，Huang Y，et al. Green Chem，2013，15：1932-1940.
[301] Sheng X，Li G，Wang W，et al. AIChE Journal，2016，62：2754-2761.
[302] Chen F，Li N，Li S，et al. Green Chem，2016，18：5751-5755.
[303] Serrano-Ruiz J C，Dumesic J A. Green Chem，2009，11：1101-1104.
[304] Serrano-Ruiz J C，Pineda A，Balu A M，et al. Catal Today，2012，195：162-168.
[305] Fitzpatrick S W. Production of levulinic acid from carbohydrate-containing materials：5608105. 1997-03-04.
[306] Bozell J J，Moens L，Elliott D C，et al. Resour Conserv Recy，2000，28：227-239.
[307] Yan Z P，Lin L，Liu S J. Energy Fuels，2009，23：3853-3858.
[308] Wright W R，Palkovits R. ChemSusChem，2012，5：1657-1667.
[309] Yang Y，Gao G，Zhang X，et al. ACS Catal，2014，4：1419-1425.
[310] Du X L，He L，Zhao S，et al. Angew Chem，2011，123：7961-7965.
[311] Yuan J，Li S S，Yu L，et al. Energy Environ Sci，2013，6：3308-3313.
[312] Braden D J，Henao C A，Heltzel J，et al. Green Chem，2011，13：1755-1765.
[313] Jean-Paul L，Richard P，Ayoub P M，et al. Angew Chem Int Ed，2010，49：4479-4483.
[314] Regina P. Angew Chem Int Ed，2010，49：4336-4338.
[315] Sun P，Gao G，Zhao Z，et al. ACS Catal，2014，4：4136-4142.
[316] Sun P，Gao G，Zhao Z，et al. Appl Catal B：Environ，2016，189：19-25.
[317] Serrano-Ruiz J C，Wang D，Dumesic J A. Green Chem，2010，12：574-577.
[318] Serrano-Ruiz J C，Braden D J，West R M，et al. Appl Catal B：Environ，2010，100：184-189.
[319] Alonso D M，Bond J Q，Serrano-Ruiz J C，et al. Green Chem，2010，12：992-999.
[320] Bond J Q，Alonso D M，Wang D，et al. Science，2010，327：1110-1114.
[321] Nilges P，dos Santos T R，Harnisch F，et al. Energy Environ Sci，2012，5：5231-5235.

（O-7612.01）

现代化学基础丛书 40 羰基化学

- 本书涵盖羰基金属、羰基化反应以及羰基转化的历史及发展现状
- 全面介绍了羰基化反应的工业应用情况
- 本书编者均为羰基合成与选择氧化国家重点实验室的专业研究人员
- 适合合成、催化、化工等领域的师生、研究人员阅读参考



扫码可获取本书彩图
及更多信息

科学出版社·科学化工分社
电　话：010-64001695
E-mail: zhangshuxiao@mail.sciencep.com
销售分类建议：化学

www.sciencep.com

ISBN 978-7-03-060552-8



定　价：150.00元